

**Mo-Si-B ESASLI İNTERMETALİK PLASMA SPREY
KAPLAMA MALZEMESİNİN YAPI VE ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ
Y. Müh. S.Cem OKUMUŞ
(F693D007)

100670

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 12 Şubat 1999
Tezin Savunulduğu Tarih : 10 Haziran 1999

Tez Danışmanı : Prof.Dr. Fevzi YILMAZ (SA.Ü.)
Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. E.Sabri KAYALI (İ.T.Ü.)
Prof.Dr. Eşref AVCI (SA.Ü.)
Prof.Dr. Mustafa ÜRGEN (İ.T.Ü.)
Prof.Dr. Zeki ÇİZMECİOĞLU (Y.Ü.)

ŞUBAT 1999

ÖNSÖZ

Bu çalışmanın başlangıcında sağladıkları destekten ötürü TÜBİTAK'a teşekkürlerimi sunarım. Başlangıcından sonuçlandırılmasına dek çalışmamın tüm aşamasında sağladıkları kolaylıklar nedeniyle Sakarya Üniversitesi'ne ve özellikle Metalurji Mühendisliği Bölümü'ne müteşekkirim. Diğer taraftan, gerek yüksek lisans ve gerekse doktora aşamasında çalışmalarımın temellerini oluşturan bilgi birikimine sahip olmamı sağlayan İTÜ Kimya-Metalurji Fakültesi Metalurji Mühendisliği Bölümü'ne şükranlarımı sunarım. Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde başlangıçtaki TÜBİTAK desteğinin sağlanmasına olumlu katkılarından dolayı Prof. Dr. E.Sabri KAYALI ve Prof. Dr. Erdem DEMİRKESEN'e teşekkürü bir borç bilirim.

Kendi proje grubunda şahsıma yer vererek deneysel çalışmalarımın gerçekleştirilmesinde tüm araştırma imkanlarını sağlayan ISU (Iowa State University) Mühendislik Fakültesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölüm Başkanı Prof. Dr. Müfit AKINÇ'a minnettarım.

Gerek lisans ve gerekse danışmanım olarak doktora eğitimim aşamasında bilgi ve tecrübelerinden istifade ettiğim hocam, SAÜ Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölüm Başkanı Prof. Dr. Fevzi YILMAZ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Karşılığını hiçbir şekilde ödeyemeyeceğim emekleriyle bu aşamaya gelmemi sağlayan ailemin tüm bireylerine sevgilerimi sunarım.

Şubat 1999

S.Cem OKUMUŞ

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	ii
TABLO LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
SEMBOL LİSTESİ	x
ÖZET	xi
SUMMARY	xii
1. GİRİŞ	1
1.1. Giriş ve Çalışmanın Amacı	1
2. MOLİBDEN ESASLI SİLİSİTLERİN ÜRETİMİ VE ÖZELLİKLERİ	4
2.1. Plasma Sprey Kaplama Yöntemi İle Üretim	4
2.2. Proses Optimizasyonu	7
2.2.1. Ergitme Karakteristiği	8
2.2.2. Hızlı Katılaşma	8
2.3. Molibden Esaslı Silisitlerin Özellikleri	10
2.3.1. Mo_5Si_3 'in Kristal Yapısı	10
2.3.2. Mo_5Si_3 'in Mekanik Özellikleri	13
2.4. Molibden Esaslı Silisitlerde Alaşımlama ve Üçüncü Element İlavesi	17
2.5. Molibden Esaslı Silisitlerin Oksidasyon Direnci	18
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	23
3.1. Giriş	23
3.2. Kaplama Tozu	24
3.3. Plasma Sprey Kaplama Ünitesi	26
3.4. Atmosferik Plasma Sprey Kaplama (APS) Şartları	28
3.5. Düşük Basınç Altında Plasma Sprey Kaplama (LPPS) Şartları	28
3.6. Kaplama Parametrelerinin Optimizasyonu	29
3.6.1. Altlık Malzemesi Seçimi	30
3.7. Isıl İşlem	32
3.8. Mikroyapı Çalışmaları	33
3.9. Mekanik Karakterizasyon	33
3.9.1. Sertlik	33
3.9.2. Weibull Dağılımı Analizi	33
3.9.3. Dört-Noktalı Eğme Deneyleri	34
3.9.4. Kırılma Tokluğu Deneyleri	36
3.10. Oksidasyon Deneyleri	40
3.10.1. Termogravimetrik Analiz ve Oksidasyon Kinetiği	41

4. DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELEME	43
4.1. Kaplama Mikroyapısı	43
4.2. Isıl İşlem Görmüş Mikroyapılar	55
4.3. Mekanik Özellikler	63
4.3.1. Sertlik	63
4.3.2. Eğme Mukavemeti	73
4.3.3. Kırılma Tokluğu	85
4.4. Oksidasyon Özellikleri	91
4. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER	104
5.1. Genel Sonuçlar	104
5.2. Öneriler	107
KAYNAKLAR	108
EKLER	116
ÖZGEÇMİŞ	122



TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1 Mo-esaslı silisitlerin özellikleri	14
Tablo 2.2 Mo_5Si_3 ve B- Mo_5Si_3 'in 140 MPa'da sürünme hızları	15
Tablo 2.3 Mo-Si-B esaslı intermetalik malzemenin 3-noktalı eğme dayanımı	16
Tablo 2.4 $\text{Mo}_5\text{Si}_3\text{C}$ 'in 1300°C'deki mekanik özellikleri	16
Tablo 2.5 Çeşitli Mo-esaslı alaşımlarının elastik sabitleri	17
Tablo 3.1 Başlangıçta ve elenmiş halde tozların kimyasal analizi	24
Tablo 3.2 APS şartlarında elde edilen kaplamaların kimyasal analizi	28
Tablo 3.3 Koruyucu Ar atmosferinde LPPS ile elde edilen kaplamaların kimyasal analizi	29
Tablo 3.4 Kaplama parametrelerinin kompozisyon üzerine etkisi	30
Tablo 3.5 Monolitik kaplamaların yığılımında altmalzemelerin etkisi	31
Tablo 3.6 Büyük boyutlu hacimsel kaplamaların kimyasal analizi	32
Tablo 4.1 Başlangıçta ve sinterleme sonrası kaplamaların yoğunluğu ve faz bileşimi	43
Tablo 4.2 Isıl işlem görmüş numunelerin karşılaştırmalı kimyasal analizi	58
Tablo 4.3 Isıl işlem sürecine bağlı olarak ortalama tane boyutu	58
Tablo 4.4 Plasma sprey hacimsel kaplamaların 800°C, 1000°C, 1200°C ve 1400°C'deki oksidasyon kinetiği	93

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1 : Doğru akım plazma hamlacı	5
Şekil 2.2 : Düşük ve yüksek sıcaklık arkları	5
Şekil 2.3 : W_5Si_3 prototipi ile Mo_5Si_3 birim hücre projeksiyonu	11
Şekil 2.4 : Mo-Si-B üçlü denge diyagramı	12
Şekil 2.5 : Mo_5Si_3 'e ait oksidasyon datası	20
Şekil 2.6 : Mo_5Si_3 'in Mo_3Si ve silisyuma ayrışımı ile silisyumun oksidasyonu arasındaki ilişki	20
Şekil 3.1 : Başlangıçtaki partikül morfolojisi	25
Şekil 3.2 : -75 +45 μm boyut aralığındaki partiküllerin kesit görüntüsü	25
Şekil 3.3 : Plazma spreynin kaplama ünitesi	27
Şekil 3.4 : Dört-noktalı eğme testi ve ilgili hesaplamaları	35
Şekil 3.5 : Chevron-V-çentikli 4-noktalı eğme testi kırılma tokluğu numunesi	39
Şekil 3.6 : Kırılma tokluğu test numunesinin chevron-V-çentik kesiti	39
Şekil 3.7 : Oksidasyon sürecinin şematik gösterimi	40
Şekil 3.8 : Oksidasyon düzeneği	42
Şekil 4.1 : Ağırlıkça %83 T1, %15 MoB ve % 1.4 $MoSi_2$ içeren kaplamanın yığılım doğrultusuna dik SEM-SEI mikroyapısı	44
Şekil 4.2 : Lameller arası sınırlarda oluşmuş amorf yapılanmayı gösteren TEM mikroyapısı	45
Şekil 4.3 : Lameller arası sınırlarda silikayı gösteren TEM mikroyapısı	47
Şekil 4.4 : Münferit lamellerin katılma sürecini sergileyen TEM mikroyapısı	48
Şekil 4.5 : Münferit lamelin alt sınırını gösteren TEM mikroyapısı	49
Şekil 4.6 : MoB ve T1'in eşli büyüme bölgesini gösteren TEM mikroyapısı ..	50
Şekil 4.7 : Eşli büyüme bölgesinin (a) aydınlık Alan, (b) karanlık alan TEM mikroyapısı	51
Şekil 4.8 : Münferit lamelin üst sınırında lamelin büyük eksenine dik doğrultuda kolonsal taneleri gösteren TEM mikroyapısı	53
Şekil 4.9 : Tanelerin içersinde yer alan Molibden zengin partikülleri sergileyen TEM mikroyapısı	54
Şekil 4.10 : Ağırlıkça %77.5 T1, %16.5 MoB ve % 6 $MoSi_2$ içeren kaplamanın 1800°C'de 2 saat basınçsız sinterlenmiş mikroyapıya ait SEM-SEI mikroyapısı	56
Şekil 4.11 : Ağırlıkça %83 T1, %12.4 MoB ve % 4.6 $MoSi_2$ içeren kaplamanın 1800°C'de 6 saat basınçsız sinterlenmiş mikroyapıya ait SEM-SEI mikroyapısı	56
Şekil 4.12 : Ağırlıkça %79 T1, %14.5 MoB ve % 6.5 $MoSi_2$ içeren kaplamanın 1800°C'de 10 saat basınçsız sinterlenmiş mikroyapıya ait SEM-SEI mikroyapısı	57

Şekil 4.13	: Farklı faz bölgelerini tanımlamak üzere ısıtılma sonrası örnek bir mikroyapıdan elde edilmiş T1'e ait karakteristik EDS Paterni	59
Şekil 4.14	: Farklı faz bölgelerini tanımlamak üzere ısıtılma sonrası örnek bir mikroyapıdan elde edilmiş MoSi ₂ 'e ait karakteristik EDS paterni	60
Şekil 4.15	: Farklı faz bölgelerini tanımlamak üzere ısıtılma sonrası örnek bir mikroyapıdan elde edilmiş MoB'e ait karakteristik EDS paterni	61
Şekil 4.16	: Farklı faz bölgelerini tanımlamak üzere ısıtılma sonrası örnek bir mikroyapıdan elde edilmiş silisyuma ait karakteristik EDS paterni	62
Şekil 4.17	: 1800°C'de 2 saat basınçsız sinterlenmiş mikroyapıya ait kristalin fazların kantitatif olarak belirlendiği, XRD paterni	64
Şekil 4.18	: 1800°C'de 6 saat basınçsız sinterlenmiş mikroyapıya ait kristalin fazların kantitatif olarak belirlendiği, XRD paterni	65
Şekil 4.19	: 1800°C'de 10 saat basınçsız sinterlenmiş mikroyapıya ait kristalin fazların kantitatif olarak belirlendiği, XRD paterni	66
Şekil 4.20	: Isıl işlem öncesi kaplamanın yığılım doğrultusuna dik kesitte indentasyon izini gösteren SEM-SEI mikrografi	68
Şekil 4.21	: 1800°C'de 2 saat basınçsız sinterlenmiş mikroyapıya ait başlangıçtaki kaplama yığılım doğrultusuna dik kesitte indentasyon izini gösteren SEM-SEI mikrografi	68
Şekil 4.22	: 1800°C'de 6 saat basınçsız sinterlenmiş mikroyapıya ait başlangıçtaki kaplama yığılım doğrultusuna dik kesitte indentasyon izini gösteren SEM-SEI mikrografi	69
Şekil 4.23	: 1800°C'de 10 saat basınçsız sinterlenmiş mikroyapıya ait başlangıçtaki kaplama yığılım doğrultusuna dik kesitte indentasyon izini gösteren SEM-SEI mikrografi	69
Şekil 4.24	: Isıl işlem öncesi kaplamanın yığılım doğrultusuna paralel kesitte indentasyon izini gösteren SEM mikrografi	70
Şekil 4.25	: 1800°C'de 2 saat basınçsız sinterlenmiş mikroyapıya ait başlangıçtaki kaplama yığılım doğrultusuna paralel kesitte indentasyon izini gösteren SEM-SEI mikrografi	70
Şekil 4.26	: 1800°C'de 6 saat basınçsız sinterlenmiş mikroyapıya ait başlangıçtaki kaplama yığılım doğrultusuna paralel kesitte indentasyon izini gösteren SEM-SEI mikrografi	71
Şekil 4.27	: 1800°C'de 10 saat basınçsız sinterlenmiş mikroyapıya ait başlangıçtaki kaplama yığılım doğrultusuna paralel kesitte indentasyon izini gösteren SEM-SEI mikrografi	71
Şekil 4.28	: Isıl işlem öncesi ve sonrası hacimsel kaplamalarda sertlik değişimi	72
Şekil 4.29	: Isıl işlem öncesi ve sonrası hacimsel kaplamaların sertlik değişiminin Weibull grafiği	72
Şekil 4.30	: Farklı sıcaklıklarda test edilen kaplama yığılım doğrultusuna dik numunelere ait gerilim/yerdeğiştirme eğrileri	74
Şekil 4.31	: Farklı sıcaklıklarda test edilen kaplama yığılım doğrultusuna paralel numunelere ait gerilim/yerdeğiştirme eğrileri	74
Şekil 4.32	: 1000°C'de 1 saat ısıtılma öncesi ve sonrası test edilen kaplama yığılım doğrultusuna dik numunelere ait gerilim/yerdeğiştirme eğrileri	75

Şekil 4.33	: 1000°C’de 1 saat ısıtım işlem öncesi ve sonrası test edilen kaplama yığılım doğrultusuna paralel numunelere ait gerilim/yerdeğiştirme eğrileri	75
Şekil 4.34	: 800°C, 1000°C ve 1200°C’de test edilmiş hacimsel kaplama numunelere ait makrograf	77
Şekil 4.35	: 1000°C’de test edilen numunede yüzey çatlaklarını gösteren SEM mikrografi	77
Şekil 4.36	: 1200°C’de test edilen numunede yüzey çatlaklarını gösteren SEM mikrografi	78
Şekil 4.37	: Sıcaklığın mukavemet ve elastik limit değerleri üzerine etkisi	79
Şekil 4.38	: 1200°C’de test edilmiş eğme numunesine ait TEM mikrografi ...	81
Şekil 4.39	: 1200°C’de test edilmiş eğme numunesine ait TEM mikrografi ...	82
Şekil 4.40	: MoB ve MoSi ₂ ’den oluşan tanelerde deformasyonu gösteren TEM mikrografi	84
Şekil 4.41	: 25°C’de test edilmiş kaplama yığılım doğrultusuna paralel chevron-V-çentikli numuneye ait yük/yerdeğiştirme eğrisi	87
Şekil 4.42	: 1000°C’de test edilmiş kaplama yığılım doğrultusuna paralel chevron-V-çentikli numuneye ait yük/yerdeğiştirme eğrisi	87
Şekil 4.43	: 1200°C’de test edilmiş kaplama yığılım doğrultusuna paralel chevron-V-çentikli numuneye ait yük/yerdeğiştirme eğrisi	88
Şekil 4.44	: 25°C’de test edilmiş kaplama yığılım doğrultusuna paralel chevron-V-çentikli numuneye ait hasar yüzeyini sergileyen SEM-SEI mikrografi	89
Şekil 4.45	: 1200°C’de test edilmiş kaplama yığılım doğrultusuna paralel chevron-V-çentikli numuneye ait hasar yüzeyini sergileyen SEM-SEI mikrografi	89
Şekil 4.46	: 1000°C’de test edilmiş kaplama yığılım doğrultusuna paralel chevron-V-çentikli numuneye ait hasar yüzeyinde camı fazi sergileyen SEM-SEI mikrografi	90
Şekil 4.47	: 1200°C’de test edilmiş kaplama yığılım doğrultusuna paralel chevron-V-çentikli numuneye ait hasar yüzeyinde camı fazi sergileyen SEM-SEI mikrografi	90
Şekil 4.48	: Oksidasyon sıcaklıklarına bağlı olarak numunelerin sergilediği kütleli değişim	92
Şekil 4.49	: 800°C’de oksidasyon gören numunenin başlangıçtaki hızlı kütleli kayıp eğrisi	92
Şekil 4.50	: Oksidasyon sıcaklıklarına bağlı olarak numunelerin kararlı halde sergiledikleri kütleli değişim	94
Şekil 4.51	: Mo ₅ Si ₃ B _x ’in oksidasyonunda sıcaklığın fonksiyonu olarak oksitlerin oluşum serbest enerjileri	94
Şekil 4.52	: 800°C’de oksidasyon sonrası numune yüzeyini gösteren SEM-SEI mikrografi	96
Şekil 4.53	: 1000°C’de oksidasyon sonrası numune yüzeyini gösteren SEM-SEI mikrografi	96
Şekil 4.54	: 1200°C’de oksidasyon sonrası numune yüzeyini gösteren SEM-SEI mikrografi	97
Şekil 4.55	: 1400°C’de oksidasyon sonrası numune yüzeyini gösteren SEM-SEI mikrografi	97
Şekil 4.56	: 1200°C’de oksidasyon sonrası kırılmış numune kesitinin mikroyapısını sergileyen SEM-SEI mikrografi	99

Şekil 4.57	: 1200°C’de oksidasyon sonrası kırılmış numune kesitinin (Şekil 4.56) Auger elektron spektrasi	99
Şekil 4.58	: 1200°C’de numunenin oksidasyon sonrası oluşan oksidasyon tabakasının mikroyapısını sergileyen SEM-SEI mikrografi	100
Şekil 4.59	: 1200°C’de numunenin oksidasyon sonrası oluşan oksidasyon (Şekil 4.58) tabakasının kristalin alanının Auger elektron spektrasi	100
Şekil 4.60	: 1200°C’de numunenin oksidasyon sonrası oluşan oksidasyon (Şekil 4.58) tabakasının amorf alanının Auger elektron spektrasi	101
Şekil 4.61	: Oksidasyon sonrası numunelerin yüzeylerinden alınmış XRD paternleri	102
Şekil 4.62	: Basıncısız sinterlenmiş Mo_5Si_3 , Boron katkılı Mo_5Si_3 ’e ait (HIP) ve plazma sprey numunelerin oksidasyonlarının sıcaklığa bağımlılığını gösteren karşılaştırmalı Arrhenius eğrileri	102



SEMBOL LİSTESİ

T	: Sıcaklık
t	: Zaman
C_p	: Spesifik ısı
ρ	: Damlacığın yoğunluğu
z	: Damlacığın kalınlığı
E	: Young modülü
G	: Kayma modülü
K_α	: Karakteristik x-ışını
m	: Weibull modülü
P	: Yük
L	: Mesnetler arası mesafe
b	: Numune genişliği
h	: Numune yüksekliği
I	: Numunenin eylemsizlik momenti
c	: Numunenin tarafsız eksen
σ	: Gerilim
u	: Yerdeğiştirme
K_{ic}	: Kırılma tokluğu
Y*	: Gerilim duyarlık faktörü
a	: Çentik uzunluğu
α	: Çentik faktörü
A	: Çentik kesiti
k	: Oksidasyon hız sabiti
ΔW	: Kütlesel değişim

Mo-Si-B ESASLI İNTERMETALİK PLASMA SPREY KAPLAMA MALZEMESİNİN YAPI VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Bu çalışmada, açık atmosfer şartlarında ve düşük basınç altında koruyucu atmosfer ortamında plasma spreycaplama yöntemiyle yüksek yoğunluğa sahip hacimsel kaplamaların elde edilmesi için toz formundaki Mo-Si-B esaslı malzeme kullanılmıştır. Bir taraftan porozite ve oksijen empüritelerini, diğer taraftan buharlaşan metal kayıplarını minimize etmek amacıyla kaplama koşulları incelenmiştir. Hacimsel kaplama halindeki ve kaplama sonrası sinterlenmiş mikroyapıların karakterizasyonu yapılmıştır. Kaplama mikroyapısını oluşturan yassılaştırmış partiküller öncelikle MoB ve $\text{Mo}_5\text{Si}_3\text{B}_x$ (T1)'i, az miktarda MoSi_2 'i içeren mikron-altı tanelerden oluşmakta ve tane sınırlarında ise camsı bir faz yer almaktadır. Partiküllerin iç kısımlarında MoB ve T1'den oluşan çok ince bir ötektik oluşmuştur. Hacimsel kaplamalardan elde edilen numunelerin bir kısmı koruyucu Ar atmosferi altında basınçsız sinterleme işlemine tabi tutulmuşlardır. 1800°C'de sinterleme sonrasında tüm numuneler daha kaba fakat eşeksenli tanelerden meydana gelen bir mikroyapı sergilemişlerdir. Yüksek sıcaklıktaki ısı işlem lameller arası sınırların kaybolmasıyla karakteristik tabakalı spreycaplama yapısını değiştirmektedir. Hacimsel kaplamalardan elde edilen numunelerin mekanik özellikleri oda sıcaklığı ile 1200°C arasında incelenmiştir. Kaplama yığılım doğrultusuna dik ve paralel yönelmelere sahip numunelerden elde edilen sertlik, mukavemet ve kırılma tokluğu değerlerinin karşılaştırılması lokal anizotropinin makroskopik özelliklere çok az bir etkisinin bulunduğunu göstermiştir. Bununla birlikte, sıcaklığın deformasyon ve hasar davranışı üzerine fazlaca etkisi vardır; mukavemet 1000°C'ye kadar artmıştır ve yüksek sıcaklıklardaki çatlak büyümesi oldukça karardır. Oda sıcaklığında gerçekleştirilen kırılma tokluğu testlerinde lineer elastik davranış sergileyen numunelerin kırılma yüzeyi nispeten düzlemseldir ve kırılma intergranüler ve transgranüler şekilde gerçekleşmiştir. Yüksek sıcaklıklarda ise non-lineer elastik davranış sergileyen numunelerin kırılma yüzeyleri, kırılmanın tanelerarası şeklinde meydana geldiğini ifade edecek şekilde oldukça pürüzlüdür. Partiküllerin arasında yer alan camsı fazlar sıcaklığa bağımlı mekanik davranışların ana nedeni olarak belirlenmiştir. Hacimsel kaplamalardan elde edilen numunelerle oksidasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Numuneler 1000°C'nin altında kaplama lineer oksidasyon kinetiği sergilerken, 1000°C'nin üzerinde parabolik oksidasyon kinetiği sergilemişlerdir. Oksidasyon direncindeki artış, koherent bir koruyucu tabaka oluşturmak üzere akışkan bir Borosilikat cam teşekkülüne bağlanmıştır.

INVESTIGATION ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF Mo-Si-B BASED INTERMETALLIC PLASMA-SPRAYED MATERIAL

SUMMARY

In this study, applying open and low pressure inert atmosphere conditions to produce high density bulk coatings with plasma spray coating technique, a Mo-Si-B based powder used. In order to minimize porosity and oxygen level in one hand and to decrease evaporative loss of metal constituents on the other, coating conditions studied. Characterization studies were performed on the microstructure of as-sprayed and pressureless sintered coatings. Although, splat boundaries contain a glassy phase, laminar coating microstructure is composed of submicron size particles of primarily MoB and $\text{Mo}_5\text{Si}_3\text{B}_x$ (T1) and some MoSi_2 . The interior of the splats usually consisted of a fine eutectic of MoB and T1. Some of the specimens, cut out of the bulk coating, pressureless sintered in flowing Ar ambient. After sintering at 1800°C , the samples exhibited a coarser but equiaxed microstructure. Characteristic laminar spray microstructure altered with removed splat boundaries, applying subsequent pressureless sintering after coating operation. Mechanical properties of as-sprayed specimens were tested between room temperature and 1200°C . The comparison of hardness, strength and fracture toughness results from perpendicular and parallel as-deposited specimens, showed that the local anisotropy has little effect on macroscopic properties. However, temperature had a major impact on the deformation and fracture behavior; strength increased up to 1000°C and the crack growth at elevated temperatures was stable. The fracture surfaces were relatively planar for the specimens performing linear elastic behavior at room temperature fracture toughness testing, and the fracture took place in both intergranular and transgranular fashion. However, the fracture surfaces of the toughness specimens tested at high temperatures, were somewhat rough suggesting that the fracture was intergranular. Amorphous phases at splat boundaries were determined for the main reason of temperature dependent mechanical behavior. Experiments regarding oxidation exhibited linear oxidation kinetics below 1000°C and proposed that parabolic oxidation kinetics was operative above 1000°C . It is proposed that smooth glassy borosilicate formation to give a protective outer layer, was the main reason of the increase in oxidation resistance.

1. GİRİŞ

1.1 Giriş ve Çalışmanın Amacı

Seramik, intermetalik ve kompozit malzemeler yüksek sıcaklık dayanımı gerektiren yeni teknolojik uygulamalar için yüksek bir potansiyel arz etmektedir. Bu uygulamalar ısı değıştircileri, yüksek sıcaklık için fırın elemanları, turbocharger elemanlarını, jet motor elemanlarını ve gaz türbini elemanlarını kapsamaktadır. Halihazırda kullanılan jet motorları ve türbinler, verimi yaklaşık %15 düşüren soğutma sistemlerine gereksinim duymaktadırlar. Diğer taraftan, bir gaz türbininin çalışma sıcaklığındaki 100°C 'lik bir artış, gücünü yaklaşık %8 arttırabilmektedir. Örneğin, jet motorlarının ardyanma (afterburner) elemanlarını ele alırsak, ardyanma açık olduğunda egzost gaz sıcaklıkları 1700°C 'ye erişebilmektedir. Normalde ardyanma elemanları motorun hava akımı ile soğutulmaktadır; fakat, bu hava akımı kaldırılacak olursa performans artışı sağlanmış olacaktır. Bu nedenle, uçak motorlarının geliştirilmesindeki hedef, halen kullanılan motorlara oranla 300°C–500°C 'ye varan sıcaklık artışlarının sağlanmasıdır. Bu ise motordaki parça sayısının azalması fakat aynı zamanda mevcut parçaların daha yüksek termo-mekanik yüklere maruz kalması demektir.

Günümüzde bu özellikleri karşılayacak malzemeler üzerine yapılan çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir. Özellikle metal-matriks, seramik-matriks, intermetalik-matriks ve karbon-karbon kompozitler konularında yoğunlaşma vardır. Bu malzemelere örnek olarak, yüksek mekanik özelliklere sahip SiC ele alınır; yoğun, kompakt ve girift parçalar halinde üretilmesi veya diğer malzemelerle birleştirilmesinin güç olduğu görülür. Diğer taraftan, İntermetalik Ni ve Fe-esaslı alüminitlerin oksidasyon direnci ve yüksek sıcaklık mekanik özellikleri Mo-esaslı silisitlere göre düşüktür. Gerçekten de, yapısal uygulamalar için Mo-Si-B üçlü bileşikleri Fe-esaslı alüminitlerin potansiyel çalışma sıcaklıklarının yaklaşık olarak 500°C üzerinde bir imkan sağlayabilecektir.

İntermetalik bileşikler yapısal yüksek sıcaklık uygulamaları için umut verici bir malzeme grubu olarak karşımıza çıkmaktadır. Birçok metal; diğer metaller veya metaloidlerle biraraya gelerek yüksek ergime sıcaklığı, yüksek sıcaklık sürünme dayanımı, yüksek sıcaklık oksidasyon direnci ve yüksek mukavemet gibi istenilen özelliklere sahip bileşikler oluşturabilir. Son yıllara kadar intermetalik malzemeler üzerine yapılan çalışmalar, Ti , Fe ve Ni esaslı alüminitlerin sentezi üzerine olmuştur. Refrakter metal silisit intermetalik bileşikler, birkaç istisna dışında, yapı-özellik ilişkilerinin belirlenmesi açısından halihazırda araştırılmaya açık bir malzeme grubunu teşkil etmektedirler. Bunlar Mo, W, Ta ve Nb esaslı silisit malzemelerdir.

Oldukça iyi incelenmiş silisit intermetalik malzemelerden biri MoSi_2 'dir. 1500°C 'nin üzerinde atmosferik şartlarda kullanılan ısıtıcı elemanların en genel türü MoSi_2 'dir. MoSi_2 'in diğer bir çok malzemeye oranla üstün özellikleri yanında bir takım yetersiz özellikleri de vardır. Maksimum kullanım sıcaklığı 1700°C olan MoSi_2 ısıtıcı elemanları, 1200°C 'nin üzerinde yüksek sürünme hızları nedeniyle boyutsal kararsızlık sergiler ve kendi ağırlığı altında deforme olurlar. 800°C 'nin altında bu malzeme oksidasyon ile tozlaşma şeklinde bir bozunma (pestring) göstermektedir. MoSi_2 'in yüksek sürünme hızı bu malzemenin 1000°C üzerinde yapısal olarak kullanımını zorlaştırmaktadır. MoSi_2 'e benzer özelliklere sahip, ancak daha yüksek sıcaklıklarda kullanılabilecek bir malzemenin endüstriyel önemi ortadadır. Boron katkılı Mo_5Si_3 intermetalik malzemelerin bu beklentiyi büyük ölçüde karşılayacağı düşünülmektedir.

Çeşitli Mo-esaslı silisit malzemelerin 1200°C 'de basma koşullarında sürünme değerleri incelenirse anlamlı yapı özellik ilişkileri kurulabilir. Boron katkılı Mo_5Si_3 esaslı malzemenin sürünme hızı visker takviyeli MoSi_2 'in sürünme hızından daha düşüktür [1,2].

Daha önce yapılan araştırmalarla [3,4,5] Mo_5Si_3 'in yetersiz oksidasyon özellikleri de belirlenmiştir. Sürdürülen çalışmalar, hem yüksek sıcaklık sürünme mukavemetine ve hem de oksidasyon direncine sahip Mo-esaslı silisit malzemelerin geliştirilmesi üzerine yoğunlaşmıştır. Uygulanan yaklaşımlardan birincisi Mo/Si oranının 1:2 - 5:3 arasında bir aralıkta tutulmasıyla iki fazlı bir yapı oluşturarak ve MoSi_2 'in yüksek oksidasyon direncinin yanı sıra sürünme özelliklerinde muhtemel bir artış sağlamaktır.

Atomik olarak %53 Si içeren ötektik kompozisyon, doğal bir 'in situ' kompozit malzeme vermektedir.

Oksidasyon direncinin geliştirilmesinde diğer bir süreç 5(Mo):3(Si) bileşimindeki bu malzemeye üçüncü bir elementin ilave edilmesidir. Boron katkısının Mo_5Si_3 'in 1200°C 'de oksidasyon direncini beş kat arttırdığı görülmüştür [2]. Oksidasyon direnci artarken, sürünme dayanımında ihmal edilebilir bir düşüş gözlenmiştir. Konuyla ilgili araştırmalarda $\text{Mo}_5\text{Si}_3/\text{MoSi}_2$ ötektik bileşiminin yanısıra Karbon ve Boron katkılı Mo_5Si_3 , umut verici Mo-esaslı silisit malzemeler olarak öne çıkmıştır [6,7,8].

Mo-esaslı silisit intermetalik malzemeler üzerine yapılan araştırmalar hergeçen gün artmasının yanısıra bu alanda halen bir boşluk mevcuttur. Literatürde, bu malzeme grubunda yer alan MoSi_2 'in yüksek sıcaklık mekanik özelliklerini ve oksidasyon direncini ele alan kapsamlı araştırmalar yer almasına rağmen, aynı grupta yer alan Mo_5Si_3 'e ait bilgi birikimi sınırlıdır. Boron katkısının Mo_5Si_3 'in oksidasyon direncini arttırırken, yüksek sıcaklık sürünme dayanımında ihmal edilebilir bir düşüşe neden olduğu belirtilmiştir. Bu çalışmada, alternatif bir üretim prosesi olarak plazma sprey kaplama yönteminin kullanılmasıyla monolitik Mo-Si-B intermetalik malzeme üretimi ve özelliklerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Çeşitli sıcaklıklarda gerçekleştirilen sistematik deneylerle mekanik özellikler açısından gevrek-sünek geçiş sıcaklığının belirlenmesine çalışılmış, elastik limit, mukavemet ve tokluk sonuçları derlenmiştir. Boron katkısının oksidasyon direncine etkisi araştırılmıştır.

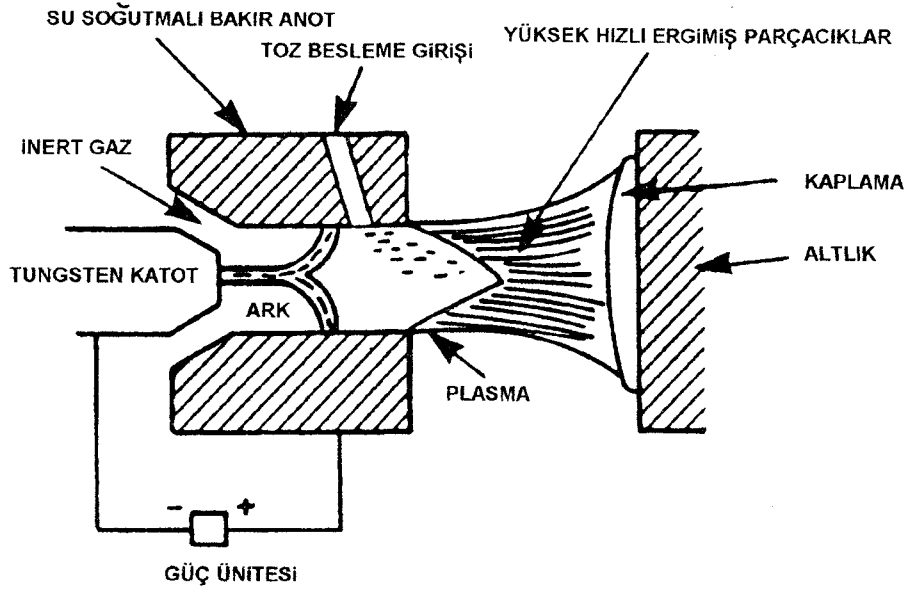
2. MOLİBDEN ESASLI SİLİSİTLERİN ÜRETİMİ VE ÖZELLİKLERİ

2.1 Plasma Sprey Kaplama Yöntemi İle Üretim

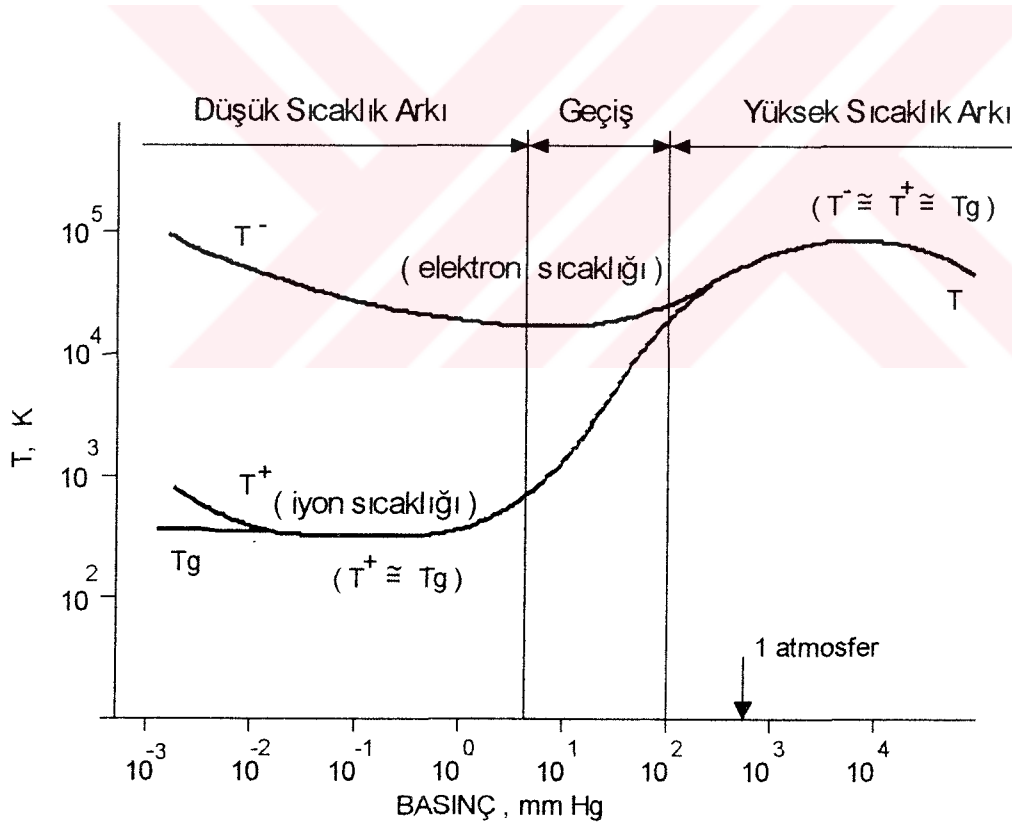
Plasma sprej havacılık teknolojisinde otuz yıldan daha fazla bir süredir metal ve seramik esaslı kaplamaların üretiminde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Plasma sprej konusundaki mevcut uygulamalar vakum altında kaplama ile önemli ölçüde gelişmiştir ve plasma kaplama yönteminin sadece kaplama ve termal bariyer kaplama uygulamalarında değil yapısal metalik, seramik ve kompozit malzemelerin üretimi için de geçerli bir yöntem olduğunu ortaya koymuştur [9].

Plasma sprej sürecinde elektrik arkı, plasma hamlacı aracılığı ile malzemenin işlenmesinde ana ısı kaynağı olarak kullanılır. Şekil 2.1, su soğutmalı Bakır anot ile Toryum katkılı Tungsten katottan oluşan bir doğru akım plasma hamlacının temel bileşenlerini göstermektedir.

Anot, doğru akım ark boşalımı ile elde edilen oldukça yoğun ısıya (10.000–20.000 °C) dayanacak şekilde tasarlanmıştır [10]. Argon gazı, plasma oluşumu ve ayrıca toz şeklindeki malzemeyi plasma koruna beslemek için kullanılır. Plasma teşekkülü için seçilen gaz türü elektrot ömrünü, püskürtme verimini ve kaplama kalitesini büyük ölçüde etkileyen faktördür. Daha ekonomik olması nedeniyle Azot, genellikle kararlı oksitlerin püskürtülmesinde yüksek kaplama verimi sağlamak amacıyla kullanılır. Argon ise, daha uzun elektrot ömrü sağlaması ve püskürtülen toz malzemeler ile reaksiyona girmemesi nedeniyle plasma sprej kaplama işlemlerinde yaygın bir şekilde kullanılan gazdır. Plasma sıcaklığını arttırmak ve transfer özelliklerini geliştirmek amacıyla ikincil gaz olarak Hidrojen ve Helyum da kullanılabilir. Sürekli bir şekilde doğru akım boşalımını sağlamak için, genel olarak kaynak teknolojisinde kullanılanlara benzer ve gücü 20–80 kW arasında değişen güç üniteleri kullanılır.



Şekil 2.1 Doğru akım plazma hamlacı [10].



Şekil 2.2 Düşük ve yüksek sıcaklık arkları [10].

Plasma sprej uygulamalarında kullanılan açık devre voltajı genel olarak Argon için 20–80 Volt , Azot için 160 Volt'tur.

Plasma; birincil ve ikincil gazların karışımlarından oluşan gaz akışına yüksek yoğunluklu doğru akım boşalımı ile oluşan molekülleri, atomları, iyonları, elektronları ve serbest radikalleri ihtiva eden, kısmen iyonize olmuş gazdır. Enerji dağılımı, daha doğrusu bu bileşenlerin ortalama kinetik enerjileri, yaklaşık olarak aynı ise plasma termal olarak dengededir. Bu plasmalar “termal plasma”lar olarak bilinirler ve yüksek basınçlarda (10^4 – 10^5 Pa), yüksek akım ve yüksek gaz sıcaklıklarında oluşurlar. 10^3 Pa’den daha düşük basınçlarda, elektron sıcaklıklarının iyonik bileşenlerin sıcaklıklarından oldukça yüksek olduğu dengeli plasmalar veya “soğuk plasma”lar meydana gelir (Şekil 2.2).

Plasma sprej uygulamalarında, ısıyı sisteme beslenen toz şeklindeki malzemeye transfer ederek ergimeyi sağlayan enerjik yüksek sıcaklık atomlarını içermediklerinden, soğuk plasmalar yerine sıcak plasmalar kullanılır.

Plasma sprej sürecinde, plasma ve beslenen toz malzeme partikülleri arasındaki ısı ve momentum transferi, ergime derecesini belirleyici etken olması nedeniyle önem taşır. Yüksek yoğunluğa sahip bir kaplama elde edilebilmesi için beslenen toz partiküllerinin büyük bir kısmı alt altmalzemeye ulaşmadan önce ergimelidir. Doğru akım ark plasma jetleri ile bağıntılı olarak, hamlaçtan çıkış sürecinde sıcaklık ve hız bölgeleri, beslenen toz partikülleri ile plasma jeti arasında toplam ısı ve momentum transfer bölgelerini tanımlamaları itibarı ile ayrı bir araştırma alanıdır [11]. Farklı şartlar altında doğru akım plasma jetlerinin sıcaklık ve hız profillerini tanımlayıcı birkaç model öne sürülmüştür [12,13,14]. Bu modellerde ele alınan noktalardan bazıları gaz girişi, püskürtme ortamı, türbülans, ark gaz akış hızları ve ark akımındaki değişimlerdir.

Bu modellere ilaveten, partikül boyutuna bağlı olarak partikül hızının, nozül geometrisinin ve toz besleme basıncının etkisi üzerine de oldukça geniş çalışmalar yapılmıştır. Ticari açıdan plasma sprej kaplama çok geniş uygulama alanı bulmasına rağmen, bilimsel esasları halen geliştirilmektedir.

Plasma sprej teknolojisinin bilimsel olarak daha geniş bir şekilde anlaşılması, kaplama kalitesine etkisi bilinen ve 50’den fazla makroskopik parametrenin geliştirilmiş olması ile yakından ilgilidir. Kaplama kalitesini belirleyen fiziksel

mekanizmaların daha iyi anlaşılması, günümüz ticari plasma sprej kullanıcılarına oldukça büyük faydalar sağlamaya devam etmektedir.

Günümüzde doğru akım ark plasma sprej üç temel süreç ile gerçekleştirilmektedir; Atmosferik Plasma Sprej (APS), İnert Gaz Örtülü Plasma Sprej (ISPS) ve Vakum ya da Düşük Basınç Altında Plasma Sprej (LPPS). Sprej kaplamaların kalitesi, düşük basınç altında plasma sprej kaplama yönteminin kullanımı ile önemli ölçüde geliştirilmiştir. Atmosfere açık şartlara göre plasma jeti hızlarının 2–3 kat artması, kontrollü atmosfer şartlarının uygulanması sonucu süreç esnasında oksidasyonun önemli derecede azaltılması veya önlenmesi ile yüksek kaplama yoğunluğu ve düşük oksit içeriğine sahip malzemeler elde edilebilmektedir [15].

Düşük basınç altında plasma sprej, kalıntı gerilmeler ve oksit inklüzyonları ile sınırlı uygulanabilir kaplama kalınlığı kistasını ortadan kaldırmıştır [10]. Düşük basınç altında gerçekleştirilen plasma sprej sürecinde, 700 K üzerinde bir kaplama sıcaklığın sağlanabilmesi eş zamanlı olarak gerilim gidermeye ve yığılma esnasında münferit lameller arasında difüzyon bağlanmaya imkan tanır. Bu şartlar altında kaplamanın sağlam nihai metalurjik kalitesi, kaplama kalitesinde önemli ölçüde bir azalma gözlenmeksizin 5 mm 'den daha kalın kaplamaları mümkün kılabilir [17].

2.2 Proses Optimizasyonu

Plasma sprej operasyonu, kaplamanın kalitesini önemli ölçüde belirleyen birbiriyle etkileşen değişkenlere bağlı olarak oldukça kompleks bir süreçtir. Daha önce de belirtildiği gibi, kaplamanın nihai kalitesine 50'den fazla farklı değişken etki etmektedir. Bu büyüklükteki değişken sayısını optimize etmek üzere sistematik bir matris geliştirilmesine kalkışmak anlamsızdır. Bu nedenle, plasma sprej süreci ile ilgili olarak proses optimizasyonu ve mikroyapısal değerlendirmeyi ifade eden temel proses karakteristiklerinin belirlenmesi önem taşımaktadır. Mo-esaslı silisit malzemenin üretiminde, bunlardan, beslenen tozun ergime karakteristiği ve süreç esnasında meydana gelen hızlı katılma ele alınacaktır.

2.2.1 Ergime Karakteristiği

Mo₅Si₃-esaslı malzemenin plasma sprej kaplaması diğer bilinen refrakter malzemeler (Al₂O₃, ZrO₂, MoSi₂, Ta, W, vb..) için geçerli şartları gerekli kılmaktadır. Refrakter malzemelerin düşük basınç altında (27–40.10³ Pa) plasma sprej kaplanmasıyla ilgili ampirik kaplama çalışmaları beslenen tozların ergimesinde bir gelişimi ortaya koymuştur [18]. Ergimenin gelişmesi, proses esnasındaki basınca bağlı olarak oluşan yüksek plasma yoğunluğuna dayandırılmıştır.

2.2.2 Hızlı Katılma

Hızlı katılma, plasma sprej süreciyle ilişkilidir ve sıvı damlacığı altlık yüzeyine çarptığında meydana gelen bir durumdur. Sıvı damlacığın çarpmanın etkisiyle yayılması esnasında meydana gelen ince kesitler sonucu soğuma hızları 10⁵–10⁶ °C/san düzeyindedir [19,20]. Bu derece yüksek soğuma hızları aşırı soğuma derecesini yükseltir, tane boyutunu ve dendrit kolları arası mesafeyi azaltır ve aşırı doymuş ve denge dışı fazların her ikisini de elde etme eğilimini artırır. Plasma sprej sürecinde ortaya çıkan soğuma hızlarını tahmin etmek için tek boyutlu temel bir ısı akışı denklemi kullanılabilir;

$$C_p \frac{\partial T}{\partial t} + L \frac{\partial f}{\partial t} = h \frac{(T - T_s)}{\rho} z \quad (2.1)$$

C _p :	Spesifik ısı	(cal/gr °C)
L :	Füzyon ısısı	(cal/gr)
h :	Isı transfer katsayısı	(cal/cm ² °C san)
ρ :	Damlacığın yoğunluğu	(gr/cm ³)
z :	Damlacığın kalınlığı	(cm)
(T -T _s) :	Altlık ve ergimiş damlacık arasındaki sıcaklık farkı	(°C)
∂T / ∂t :	Soğuma hızı	(°C/san)
∂f / ∂t :	Damlacığın fraksiyonel katılma hızı	(gr/san)

Soğuma hızını en üst düzeyde tutmak için sıvı metal ile altındaki malzeme arasındaki ısı transfer katsayısı (h) yüksek veya sıvı lamelin (damlacığın) kalınlığı (z) küçük

olmalıdır. Sıvı damlacıkla altlık arasındaki sıcaklık farkı ne kadar fazlaysa soğuma hızı o derece yüksektir.

Apelian [21], plasma sprej süreci esnasında soğuma hızları ile ilgili olarak iki katılma şartını incelemiştir. Birinci durumda altmalzemeye çarpan damlacıkta mevcut katı/sıvı arayüzeyi aşırı ısıtılmış ergiyiğe doğru ilerlemektedir. Katıdan uzaklaşan ısı, çarpan damlacığın katı ve sıvı bölgelerinin her ikisinde de pozitif bir sıcaklık gradyanına neden olur. Bu şartlar altında büyümenin arayüzeyde, lokal denge şartları altında, büyük oranda çekirdeklenme bariyeri olmaksızın meydana geldiği düşünülebilir. Büyüme, altmalzeme aracılığı ile harici ısı uzaklaşma hızı ile sınırlıdır. Geniş çaplı olarak ele alınmamış olan ikinci durumda ise, plasma sprej sürecinde meydana gelen büyük aşırı soğuma etkileri göz önüne alınmaktadır. Bu durumda, çarpışma kinetiğinin katılma hızını belirlemesi nedeniyle harici ısı ekstraksiyonu daha az önem taşımaktadır. Katı, ilerleyen arayüzeydeki sıvı tarafından füzyon ısının absorbe olduğu aşırı soğumuş ergiyik içinde teşekkül edecektir.

Değinilen birinci koşul altında altmalzemenin sıcaklığı, plasma sprej sürecinde ortaya çıkan ısı ekstraksiyon hızını önemli derecede etkileyecektir. Altmalzeme sıcaklığının değişim hızı, ergimiş partiküllerin varış hızı ve altmalzeme ile plasma hamlacı arasındaki mesafenin bir fonksiyonudur. Plasma gazlarından oluşan ısı ve katılma esnasındaki füzyon ısının toplamının, radiatif yayılım ısı kayıpları ve altmalzeme ile soğuma ısı kayıpları toplamına eşit olduğu durumda kararlı bir altmalzeme sıcaklığına erişilmiş olur [22]. Kaplama kalınlığı ve düşük basınç ortamı bu kararlı sıcaklığı etkileyecektir. Araştırmalar, kalın kaplama kesitleri ve düşük altlık sıcaklıklarının kaplamaların düzlemsel mod ile katılmasına, yüksek altmalzeme sıcaklıklarının ise hücresel modla katılmasına neden olduğunu ortaya koymuştur [23]. Düşük basınç şartları altında, konvektif soğumadaki azalma ve plasma jetinden altmalzemeye ısı transferinin artması ile daha yüksek altmalzeme sıcaklıklarına (800–900°C) erişilir. Bu yüksek sıcaklıklar, lamelleşen münferit damlacıklar arasında kuvvetli metalurjik bağların oluşumu lehinedir ve kaplamanın kohezif ve adhezif mukavemetini artırır. İlâveten, bu yüksek altmalzeme sıcaklıklarına bağlı olarak plasma sprej sürecinde oluşan ısı, daha önce hızlı katılmış lamellerin ‘in situ’ ısı işlem görmesine ve dolayısıyla kaplamanın yığılması

esnasında bünyede oluşan kalıntı gerilimlerin azalmasına neden olacaktır [15,16] Bu sebeple, yüksek altmalzeme sıcaklıklarının, hacimsel Mo-esaslı silisit kaplamaların başarılı bir şekilde üretilmesine katkıda bulunacağı açıktır.

2.3 Molibden Esaslı Silisitlerin Özellikleri

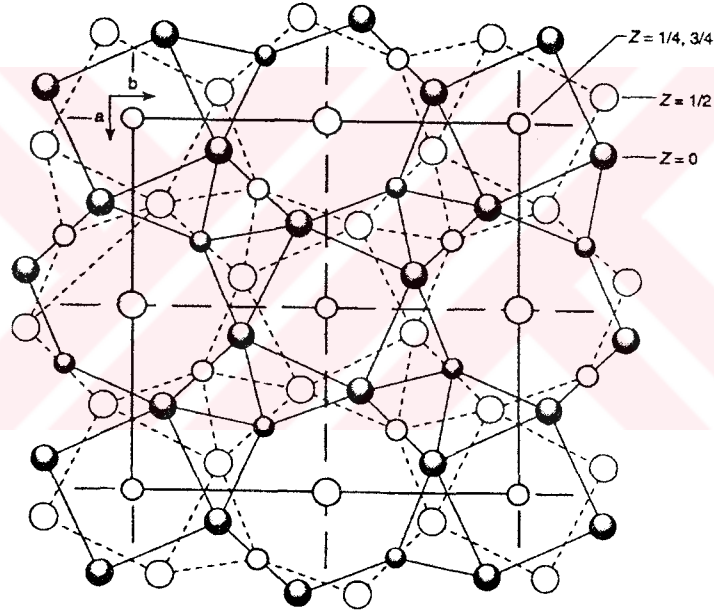
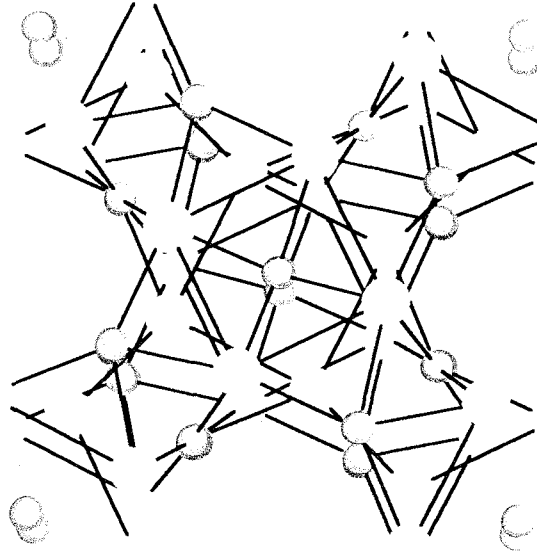
İntermetalik bileşiklerin değişik özellikleri, kristal yapıları ve bileşiklerde mevcut farklı atomsal dizinimleri ile belirlenebilir. Bir malzemenin belirli bir kristal yapı teşekkülüne eğilimi, ilgili atomların elektronik yapılanmasına bağlanabilir [24]. Örneğin metaller kristal sistemlerini, her bir atomdaki dış kabuk elektron yoğunluğuna bağlı olarak değiştirebilirler. Diğer taraftan, atomsal dizinim, benzeşen veya benzeşmeyen atomlar arasındaki çekim farklılıkları ile ilgilidir. Bu çekim farklılıkları bir alaşım sisteminde çözünürlük limitlerini belirleyebilir. Metalik sistemlerde çözen konsantrasyonu artarken, belirli latis boşluklarının belirli atomlar tarafından doldurulması ile karakterize edilen, düzenli yeni yapılanmalar gelişebilir. Molibden ve Silisyum ikili faz sistemi için de, dengeki yapılar çözünürlük limitleri ile belirlenmiştir. Dengedeki fazlar, Mo ve Si'un katı eriyikleri ile birlikte kübik Mo_3Si , tetragonal Mo_5Si_3 ve 1900°C 'nin üzerinde hegzagonal dönüşüm gösteren hacim-merkezli tetragonal MoSi_2 'dir.

2.3.1 Mo_5Si_3 'in Kristal Yapısı

Refrakter metaller (Mo, W, Ta) ikili kompozisyon aralığında Si ile sadece birkaç bileşik oluştururlar (Ek A). Faz diyagramda mevcut üç bileşikten yalnızca MoSi_2 literatürde detaylı bir şekilde karakterize edilmiştir. Empüriteler içermeyen Mo_5Si_3 I4/mcm (No. 140) uzay grubu ile tetragonal kristal yapıya sahiptir [25].

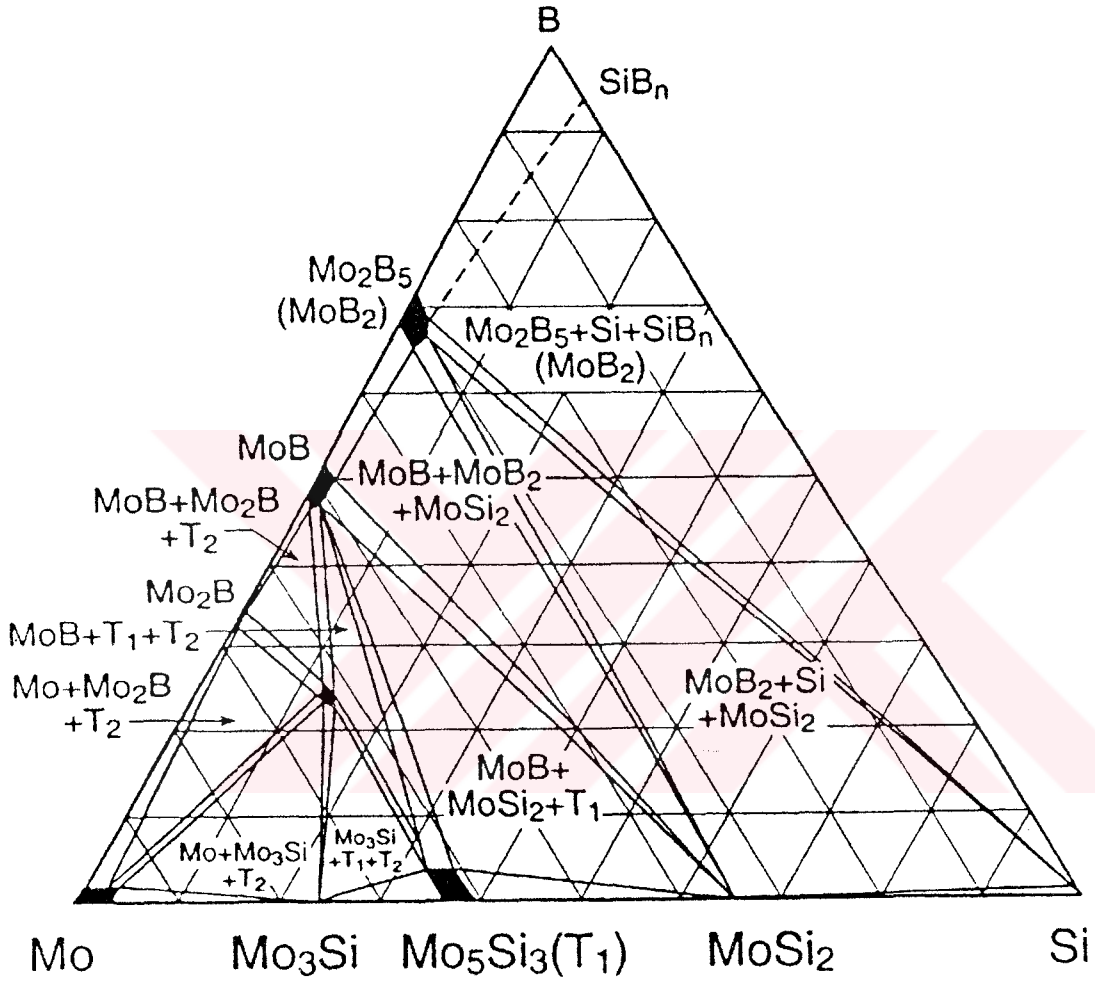
Şekil 2.3'de c-ekseni boyunca görülen birim hücre büyük ve komplekstir. Birim hücre dört formül birimi ve bir hacim merkezden meydana gelir. İlk olarak Mo_5Si_3 'in sentezi Mo_3Si_2 şeklindeki bileşik stokiyometrisi ile Brewer ve arkadaşları [26] tarafından açıklanmıştır.

Karbonla stabilize edilmiş hegzagonal yapı ile üçlü Mo-Si-C fazı ise ilk kez Nowotny ve arkadaşları [27] tarafından rapor edilmiştir; Bu nedenle, Hegzagonal



Şekil 2.3 W_5Si_3 prototipi ile Mo_5Si_3 birim hücre projeksiyonu, uzay grubu No.140 ($I4/mcm$) [28].

Birim hücre dört formül birimi Mo_5Si_3 'den oluşur. Açık dairesel figürler $Z=1/2$ konumundaki Molibden'i, taralı dairesel figürler $Z=0$ konumundaki Molibdeni, daha küçük açık ve taralı dairesel figürler sırasıyla $Z=1/4$, $3/4$ ve $Z=0$ konumundaki Silisyum'u ifade etmektedir.



Şekil 2.4 Mo-Si-B üçlü denge diyagramı, 1600°C [30].

Mo_5Si_3 prototip yapısı (No.193) ile (Metal-Si-C) fazları, Nowotny fazları olarak ifade edilir. $\text{Mo}_5\text{Si}_3\text{C}$ üçlü bir faz olarak keşfedilmesine rağmen, Mo_3Si_2 ikili fazı olarak ifade edilmiştir. Aronsson [28], gerçek stokiyometriyi Mo_5Si_3 şeklinde ve kristal yapısını hacim-merkezli tetragonal (No.140) olarak belirlemiş ve bu bilgi daha sonraki yıllarda nötron difraksiyon çalışmalarıyla da teyit edilmiştir [29]. $\text{Mo}_{4.8}\text{Si}_3\text{C}_{0.6}$ yapısını nötron difraksiyonu ile araştıran Parthe ve arkadaşları [30] üçlü bileşiğin uzay grubunu, Mo_5Si_3 prototipi ile No.193 olarak tespit etmişlerdir. Üçüncü bir elementin ilave edilmesiyle bileşiklerin W_5Si_3 prototip yapısını öngören hegzagonal stabilizasyonu, izotermal (1600°C) bir Mo-Si-B üçlü denge diyagramının oluşturulmasına imkan tanımıştır (Şekil 2.4).

2.3.2 Mo_5Si_3 'in Mekanik Özellikleri

Mo-esaslı silisitlerin özellikleri Tablo 2.1'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Termal genleşme katsayısı değeri, Alümina'nın termal genleşme katsayısına ($7.10^{-6} / \text{K}$) yakındır. Young modülü, geçiş metalleri ile seramikler arasında bir değere sahiptir. Örnek olarak verilecek olursa, Karbon Çeliği 200 MPa, Alüminyum Oksit 390 MPa Young modülü değerlerine sahiptirler. Diğer intermetalikler ile karşılaştırıldığında Mo_5Si_3 'in Young modülü (E) orta düzeyde bir değerdedir.

Diğer intermetaliklerin Young modülü değerleri [31], NiAl için 305 GPa, Ni_3Al için 170 GPa, Al_3Ti için 215 GPa, TiAl için 180 GPa, Ti_3Al için 150 GPa ve Fe_3Al için 125 GPa'dır. Mikrosertlik (Vicker's Sertlik değeri, VHN) değerleri de metaller ve seramikler için geçerli sertlik değerleri arasındadır. Bazı Alümina kompozisyonlarının sertlik değerleri 20 GPa (VHN) üzerinde iken, metallerin sertlik değerleri 5-10 GPa (VHN) aralığındadır. Kırılma tokluğu yoğun Alümina ile aynı düzeydedir.

Anton ve Shah [32], yüksek sıcaklıklara dayanıklı yapısal malzemeler olarak öngördükleri ve test ettikleri intermetalik bileşikler arasında MoSi_2 ve Mo_5Si_3 'e de yer vermişler; Mo_5Si_3 ile MoSi_2 'in sürünme hızlarını 1200°C ve 69 MPa'da sırasıyla $4.10^{-8} \text{ san}^{-1}$ ve $2.1.10^{-7} \text{ san}^{-1}$ olarak belirlemişlerdir.

Tablo 2.1 Mo-esaslı silisitlerin özellikleri [31].

Malzeme	Özellikleri	Boyutu	Açıklama
Mo ₅ Si ₃	Isıl Genleşme	4.30.10 ⁻⁶ / K	300- 550 K
Mo ₅ Si ₃	"	6.70.10 ⁻⁶ / K	500-1350 K
MoSi ₂	"	8.25.10 ⁻⁶ / K	300-1350 K
Mo ₃ Si	"	6.50.10 ⁻⁶ / K	450-1350 K
MoSi ₂	Young Modülü	390 GPa	Oda
Mo ₅ Si ₃	"	280 GPa	Sıcaklığı
Mo ₃ Si	"	304 GPa	-
MoSi ₂	Çekme	400 GPa	1273 K
	Mukavemeti	100 MPa	1623 K
MoSi ₂	Basma	1500 MPa	293 K
	Mukavemeti	420 MPa	1673 K
Tümü	Mikrosertlik	12-15 GPa	293 K
MoSi ₂	K _{1c}	3.6 MPa.m ^{1/2}	HP,1873 K
(HP : Sıcak preslenmiş)			

Mo₅Si₃'in düşük sürünme aktivasyon enerjisine (42 kJ/mol) sahip olarak, belirgin bir süneklik sergilediğini ifade etmişlerdir. Malzemenin çekme gerilmesi çok düşüktür (12 MPa) ve hasar makroskopik çatlaklarla ortaya çıkmıştır. Bu testlerde Mo₅Si₃'in mekanik davranışındaki tutarsızlık, numunelerin mikroyapısı ile açıklanabilir ve ifade edilen belirgin süneklik, zayıf bir şekilde yapılanmış tanelerin kayması ile bağlantılı olabilir. Numunelerin ark-döküm olması nedeniyle ve tane boyutu ve mikroyapıya ilişkin herhangi bir bilgi verilmemiş olmasına rağmen, ark-dökümle genellikle büyük taneli (100-1000 µm) yapıların elde edildiği bilinmektedir ve malzeme, tetragonal birim hücrenin a ve c eksenlerinin termal genleşme anizotropisine bağlı olarak, soğuma sürecinde transgranüler bir şekilde çatlayacaktır. Bu nedenle Anton ve Shah tarafından değerlendirilen verilerin, bileşiğin gerçek malzeme özellikleri yerine mikroçatlak içeren numunelerin özelliklerini ifade etmesi kuvvetli bir olasılıktır. Basma şartlarında elde edilen sürünme verilerinin

değerlendirilmesi büyük önem arz eder; Bu tarz bir sürünme testinde I-modundaki çatlaklar kapanmaya zorlanacak ve mikroçatlakların daha önceden yapıda mevcut olması durumunda dahi sürünme testi verileri önemli ölçüde etkilenmeyecektir.

Mo_3Si içeren T1 ($\text{Mo}_5\text{Si}_3\text{B}_x$; $0 < x < 0.4$) matriksi ve ikincil faz olarak T2($\text{Mo}_5\text{Si}_{1-x}\text{B}_{2+x}$; $0 < x < 0.3$)'den oluşan üç fazlı mikroyapının basma şartlarında sürünme değerleri Tablo 2.2'de verilmiştir. Meyer ve arkadaşları [33], T1'in oldukça iyi sürünme dayanımına sahip olduğunu ortaya koyacak şekilde T1 fazında herhangi bir dislokasyon aktivitesi gözlemlenmemişlerdir ve bu bilgi tek fazlı Mo_5Si_3 'e ait sürünme verileri ile de uyumludur. Sürünme deformasyon mekanizmalarının tane sınırlarının kayması, transgranüler çatlama ve tanelerin kayması şeklinde ortaya çıkabileceği ifade edilmiştir.

Tablo 2.2 Mo_5Si_3 ve B- Mo_5Si_3 'in 140 MPa 'da sürünme hızları [33].

Test Sıcaklığı	Malzeme	
	Mo_5Si_3 (Monolitik)	B- Mo_5Si_3 (Üç fazlı)
1240°C	$1.1 \times 10^{-6} \text{ san}^{-1}$	$2.8 \times 10^{-7} \text{ san}^{-1}$
1300°C	$5.5 \times 10^{-7} \text{ san}^{-1}$	$1.7 \times 10^{-7} \text{ san}^{-1}$

Schneibel ve arkadaşları [34], toz metalurjisi ve ark-döküm ile hazırladıkları Mo-Si-B (T1-T2- Mo_3Si) numunelerle yaptıkları çalışmada farklı üretim süreçleri kadar, üretim sonrası bir takım nihai işlemlerin de oda sıcaklığı ve yüksek sıcaklık eğme dayanımı değerlerini etkilediğini tespit etmişlerdir. Porozite değerleri verilmemiş olmasına karşın, önemli derecede porozite ve Oksijen içeriği ifade edilmiş, oda sıcaklığı eğme mukavemeti değerlerine nazaran 1473°C 'deki yüksek dayanımın, çatlak uçlarında Borosilikat cam teşekkülü ile çatlak kapanımına veya plastisitenin başlangıcına bağlı olabileceği ileri sürülmüştür. Çok daha düşük Oksijen içeriğine rağmen, ark-döküm numuneler katılaşma aşamasındaki soğutma sürecine bağlı olarak makro ve mikro çatlaklar içermektedir. İzotermal forging sürecinde sıvı faz oluşumundan kaçınmak için sıcaklığın 2123 K altında tutulması ve daha yüksek gerilimlerin uygulanması gerektiği belirtilmiştir.

Tablo 2.3 Mo-Si-B esaslı intermetalik malzemenin 3-noktalı eğme dayanımı [34].

Malzeme Atomik %	Proses	Test Sıcaklığı	Eğme Dayanımı
Mo-26.6Si-7.2B -0.8C	Toz Metalurjisi/ Sıcak Presleme	293 K	270 MPa
		1473 K	460 MPa
		1473 K	604 MPa
Mo-26.7Si-7.3B	Ark-Döküm	293 K	119 MPa
		293 K	105 MPa
		293 K	114 MPa
		1473 K	221 MPa
		1473 K	283 MPa
	Ark-Döküm ve 2123 K 'de İzotermal Forging		
		293 K	95 MPa
		293 K	110 MPa

Tablo 2.4 $\text{Mo}_5\text{Si}_3\text{C}$ 'in 1300°C'deki mekanik özellikleri [35].

Tane Boyutu	Sertlik	Kırılma Tokluğu	Basma Mukavemeti	Genleme Hızı
14 μm	12.9 GPa	2.7 MPa.m ^{1/2}	234 MPa	10 ⁻⁵ san ⁻¹
14 μm	-	-	53 MPa	10 ⁻⁶ san ⁻¹
6 μm	-	-	66 MPa	10 ⁻⁵ san ⁻¹

Ross ve Kaufman [35], $\text{Mo}_5\text{Si}_3\text{C}$ ile yaptıkları çalışmada, MoSi_2 ve Mo_5Si_3 'ye nazaran hegzagonal bu üçlü fazın yüksek sertlik ve düşük kırılma tokluğu değerleri ile, kristal simetrisindeki artışın düşük sıcaklık deformasyon davranışı üzerine çok az bir etkisinin olduğunu ifade etmişlerdir. Daha fazla sayıda kayma sistemini aktive etmek üzere kristal simetrisini artırmanın, $\text{Mo}_5\text{Si}_3\text{C}$ 'in kompleks ve 16 atomdan oluşan, yarı-kovalent bağ yapısına sahip birim hücresinin dislokasyon teşekkülüne ve hareketine engel oluşturması nedeniyle, etkili olmadığı belirlenmiştir.

2.4 Molibden Esaslı Silisitlerde Alaşımlama ve Üçüncü Element İlavesi

MoSi_2 refrakter metal silisitlerin çoğu benzer atomik yapıdadır. Bu durum MSi_2 bileşik grubu için de geçerlidir. Bu nedenle, her iki grup arasındaki oldukça geniş katı eriyik aralığı, malzeme özelliklerinin bir dereceye kadar tasarımına imkan tanır. Petrovic ve Honnell [36], MoSi_2 'i WSi_2 ile alaşımlayarak, matriksi %50 WSi_2 -%50 MoSi_2 'den oluşan ve SiC visker takviyeli kompozit üretmişlerdir. 1200°C 'de alaşımsız MoSi_2 matriksli ve SiC visker takviyeli kompozit 410 MPa 'lık bir akma mukavemeti gösterirken, alaşım matriksli kompozit için bu değer 590 MPa olarak belirlenmiştir.

Srinivasan ve Schwartz [37], MoSi_2 - Mo_5Si_3 ve MoSi_2 - WSi_2 alaşımlarının elastisite sabitlerini ultrasonik olarak belirlemişlerdir.

Tablo 2.5 Çeşitli Mo-esaslı alaşımlarının elastik sabitleri [37].

Malzeme Ağırlıkça %	E	G	Poission Oranı	Yoğunluk (Teorik %)
MoSi_2	387.5 GPa	168.9 GPa	0.15	6.02 g/cm^3 (% 96)
MoSi_2 -%27 Mo_5Si_3	337.5 GPa	137.9 GPa	0.22	7.09 g/cm^3 (% 98)
MoSi_2 -%50 Mo_5Si_3	320.3 GPa	128.4 GPa	0.25	7.49 g/cm^3 (% 97)
MoSi_2 -%50 WSi_2	401.2 GPa	172.1 GPa	0.16	7.65 g/cm^3 (% 97)
(E : Young modülü, G : Kayma modülü)				
(Ağırlıkça %50 Mo_5Si_3 , yaklaşık MoSi_2 / Mo_5Si_3 ötektik kompozisyonudur)				

MoSi_2 'in yüksek sıcaklık oksidasyon direnci, ısıtma sürecinde SiO_2 yüzey tabakasının oluşumuna bağlıdır. Soğutma esnasında veya düşük sıcaklıktaki servis koşullarında bu tabaka, SiO_2 ve MoSi_2 matriks arasındaki termal genleşme uyumsuzluğu nedeniyle dökülebilir. Fitzer [38], MoSi_2 'i MoGe_2 ile alaşımlayarak, yüzeyde SiO_2 - GeO_2 oksit tabakası oluşturmuştur. Bu oksit tabakasının termal genleşme katsayısı $6.10^{-6} / \text{K}$ (20 - 300°C) olup, Mo-esaslı silisitlerin tümü ile uyumludur. Germanit ilavesi Young modülünü azaltmış fakat çekme mukavemetini etkilememiştir. 1400°C 'deki gelişmiş oksidasyon direnci ağırlıkça %10 GeO_2 ilavesi ile sağlanmıştır. Aynı çalışmada Silisit/Germanit malzemeye Niyobyum sürekli fiber

takviyesi de uygulanmış ve Germanyum ilavesinin takviyeli kompozitin sünekliğini büyük ölçüde arttırdığı gözlenmiştir. İncelemeler, Nb sürekli fiberi ile MoSi_2 arayüzeyinde, Mo_5Si_3 ve Nb_5Si_3 'in sürekli bir katı eriyik oluşturduğunu ortaya koymuştur.

Maloy ve arkadaşları [39], MoSi_2 'e ağırlıkça %2 C ilavesi ile kırılma tokluğu ve sertlik değerlerinde artış kaydetmişler ve bunu MoSi_2 'in tane sınırlarında mevcut SiO_2 'in indirgenmesine ve mikroyapıda $\text{Mo}_5\text{Si}_3\text{C}$ ile SiC 'ün bulunmasına bağlamışlardır.

2.5 Mo–Esaslı Silisitlerin Oksidasyon Direnci

MoSi_2 'in oksidasyon direnci üzerine oldukça kapsamlı çalışmalar yapılmıştır [40-45]. Malzemelerin oksidasyon davranışları malzemelerin dahili özellikleri kadar harici özelliklerine de bağlıdır; ve bu kural, Mo_5Si_3 'in temel oksidasyon mekanizmaları için de geçerliliğini korumaktadır. MoSi_2 normal şartlarda (hava) 800°C 'nin üzerindeki sıcaklıklarda mükemmel oksidasyon direnci sergilemesine karşın, belirli sıcaklık ve kısmi basınç kombinasyonlarında katastrofik oksidasyon hasarı gösterebilmektedir. Düşük sıcaklıktaki bu katastrofik oksidasyon, tozlaşma olarak bilinir. Tozlaşma oluşumu için geçerli sıcaklık aralığı numunenin harici özelliklerinin bir fonksiyonudur. Yoğun polikristal ve tek kristal MoSi_2 numunelerin tozlaşmayla oksidasyona dirençli olduğu ifade edilmiştir [43].

Sürekli bir pasivasyon SiO_2 yüzey tabakasının bulunmaması durumunda, sürekli aktif oksidasyon neticesi MoSi_2 numune yüzeylerinde tozlaşma meydana gelir. 800°C 'nin altında koruyucu SiO_2 tabakasının büyüme kinetiği yavaştır; Tane ve boşluk sınırlarında MoO_3 'in teşekkülü %250 hacim artışına neden olur [45]. Bu derece büyük miktardaki hacimsel genleşme mikroçatlakların ve yeni yüzeylerin oluşumuna sebep olur; Bu süreç Molibden tükenene ve numune tümüyle oksitlenmiş toz şekline dönüşene kadar devam eder. 800°C 'nin üzerinde ise MoO_3 , geriye yüksek Silisyum aktivasyonunun koruyucu SiO_2 tabakası oluşturduğu bir bölge bırakarak, gaz halinde yapıdan uzaklaşır. Silisitler üzerinde oluşan SiO_2 tabakasına yayılan unsurlar Oksijen ile reaksiyona girerek Silisit/Oksit arayüzeyinde tabaka oluştururlar.

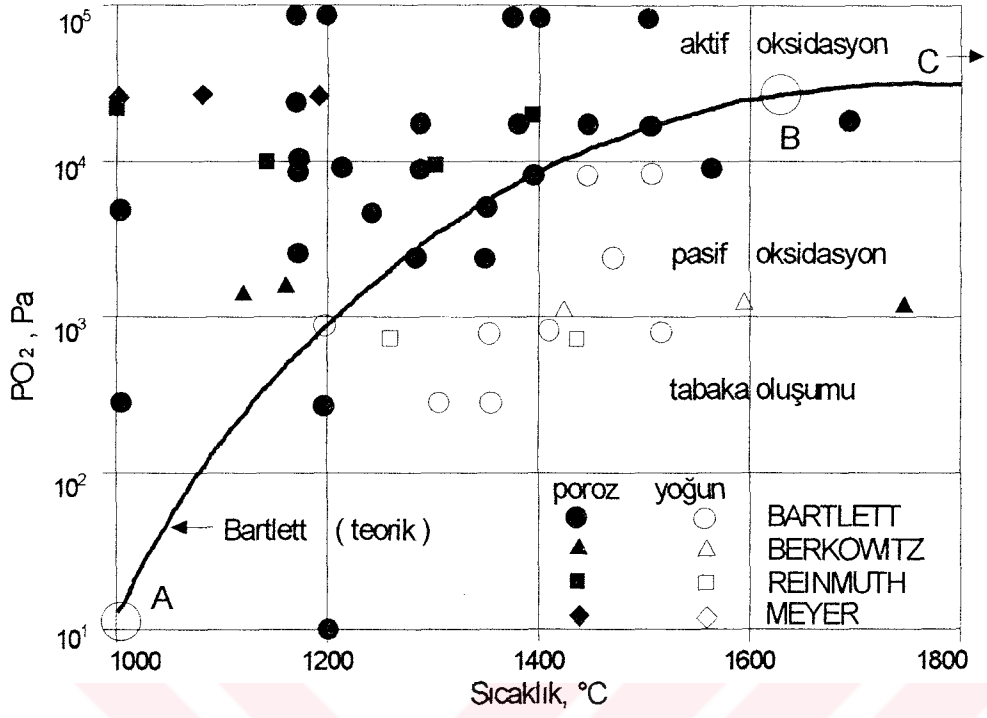
Genel olarak, yüksek sıcaklık ve atmosferik şartlar altında kullanım itibarıyla Mo_5Si_3 'in oksidasyon direnci yetersiz bulunmuştur. Çok yüksek sıcaklıklar dışında Mo_5Si_3 , gözenekli tabaka teşekkülü ve aktif oksidasyonu ile karakterize edilir [38]. 1000°C 'nin altındaki sıcaklıklarda pasif oksidasyonun yalnızca 10 Pa 'dan düşük kısmı Oksijen basınçlarında meydana geldiği Şekil 2.5'de görülmektedir. Sıcaklık 1650°C yükseldiğinde, atmosferik Oksijen basıncında, yoğun bir koruyucu oksit tabakası teşekkül edecektir. Ancak bu düzeye erişinceye değin malzeme, 1650°C 'ye ısıtılırken aktif oksidasyona maruz kalacaktır.

Bartlett [45] tarafından ileri sürülmüş oksidasyon modeli, Si/SiO_2 dengesinin termodinamik olarak öngördüğü PO_2 seviyesini sağlamak üzere Oksijen'le reaksiyona bağlı olarak oksidasyon arayüzeyinde Silisyum arzının, Silisyum'un tükeniminden daha hızlı olması gerektiği esasına dayanır. Silisyum'un harcanımı, maksimum seviyedeki erişiminden daha hızlı ise oksidasyon arayüzeyini Silisyum'ca fakirleşir. Silisyum'un tükendiği arayüzeyde Si/SiO_2 dengesi daha yüksek kısmı Oksidasyon basınçlarında sağlanır. PO_2 seviyesi, Molibden'in oksidasyonu için termodinamik açıdan elverişli bir düzeye erişerek Molibden'in oksidasyonuna neden olabilir. 750°C 'den düşük sıcaklıklarda Molibden'in oksidasyonu bozunmaya yol açar. 750°C 'den yüksek sıcaklıklarda Molibden, pasivasyon sağlamayan bir oluşuma yol açacak şekilde gaz halinde yapıdan uzaklaşır.

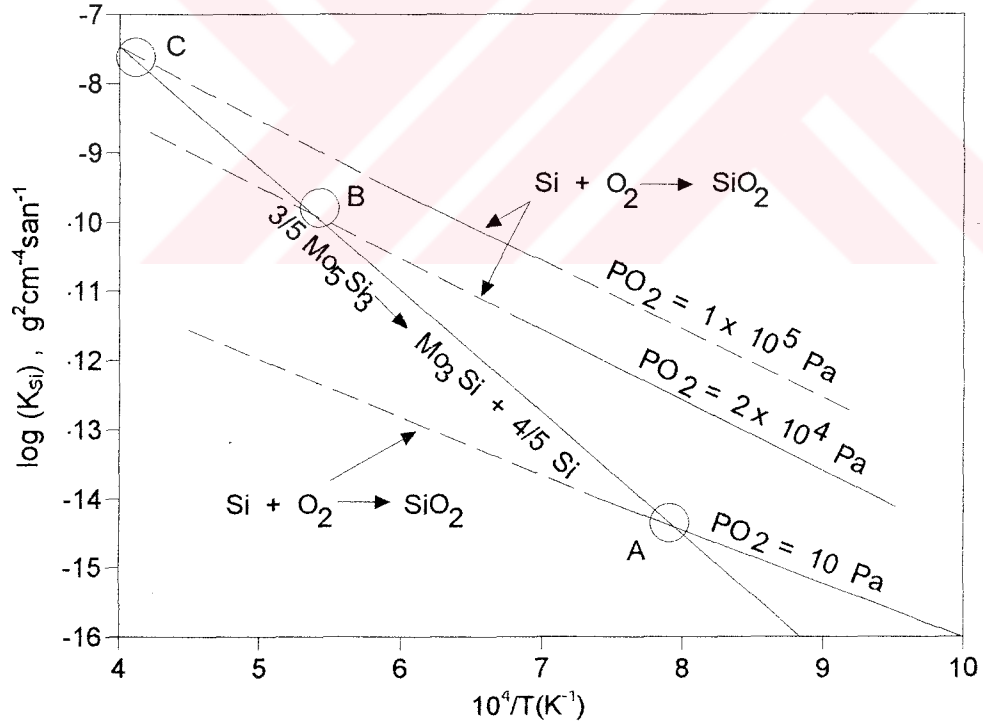
Bartlett, arayüzeye Silisyum'un maksimum seviyedeki erişiminin, Mo/MoSi_2 difüzyon çifti şeklinde Mo_3Si ara tabakası oluşum hızı ile aynı düzeyde olduğunu öngörmüştür. Silisyum'un tükenim hızının, Silisyum metalinin oksidasyonuna eşdeğer bir düzeyde olduğu kabul edilmiştir.

Silisyum arzı ve tükeniminin relatif hızları Şekil 2.6'da verilmiştir. Silisyum'un oksidasyonunu ifade eden üç doğru ile Mo_5Si_3 'in ayrışımını ifade eden doğrunun çakıştığı A,B ve C noktaları Şekil 2.6'da yer alan eğriyi oluşturmaktadır. Normal Oksijen basıncında 1650°C 'den düşük sıcaklıklarda Silisyum'un taşınımının Silisyum'ca fakir bir arayüzeye neden olacak şekilde Silisyum'un tükeniminden daha düşük olduğu deneysel oksidasyon verileriyle belirlenmiştir.

Bunlara ilaveten, Mo_5Si_3 'in oksidasyon sürecinde Mo_3Si arayüzey oluşumunu gösteren herhangi bir deneysel veri elde edilememiştir. SiO_2 'in Mo ve , Mo_5Si_3 ile



Şekil 2.5 Mo_5Si_3 'e ait oksidasyon datası [45].



Şekil 2.6 Mo_5Si_3 'in Mo_3Si ve Silisyum'a ayrışımı ile Silisyum'un oksidasyon hızı arasındaki ilişki [45].

dengede olacak şekilde bulunabileceği ve Mo_3Si oluşumunun termodinamik açıdan gerek şart olmadığı ifade edilmiştir [46].

Berkowitz-Mattuck ve Dils [47], 1107°C - 1737°C oksidasyon sıcaklıklarında ve $1082 - 1750$ Pa Oksijen basınçlarında, 80-110 dak.'lık oksidasyon süreçlerinde Oksijen tüketimine bağlı olarak Mo_5Si_3 'ün oksidasyonunu incelemişlerdir. 1107°C ve 1137°C 'de Oksijen tüketimi tüm oksidasyon sürecine oranla oldukça hızlıdır ve bu durum aktif oksidasyonu ve koruyucu olmayan bir tabaka oluşumunu ifade etmektedir. 1377°C 'nin üzerinde numuneler, başlangıçtaki hızlı oksidasyon geçiş safhasını takiben yavaş oksijen kazanımı ile bir plato süreci sergilemişlerdir. Sürekli bir tabaka oluşturmak üzere sıcaklığa bağlı SiO_2 'in kalıcı akışkanlığı, yüksek sıcaklık pasivasyonu olarak ifade edilmiştir. Silisit ve tabaka arasında oluşan ara tabaka, Molibden'ce zengin terminal katı eriyik alaşımı olarak belirlenmiş, Mo_3Si oluşumuna rastlanmamıştır.

Anton ve Shah [32], ark-döküm 1149°C 'de 20 çevrimde Mo_5Si_3 'ün katastrofik oksidasyonunu bildirmişlerdir. Oksidasyon ürünü olarak α -Kristobalit tespit edilmiştir.

Mueller [48], Niyobyum üzerine kaplanmış $(\text{Mo},\text{W})(\text{Si},\text{Ge})_2$ alaşım kaplamalarının $\text{Mo}(\text{Si},\text{Ge})_2$ kaplamalarından daha iyi oksidasyon direnci sağladığını belirlemiştir; Her iki kaplamanın da oksidasyon direnci MoSi_2 'den daha yüksektir. Bu gelişmiş oksidasyon direnci, Germanyum içeren alaşımların daha düşük cam oluşum sıcaklığı ve yüksek sıcaklıklarda daha düşük cam viskozitesi sağlamasına bağlanmıştır. Düşük viskoziteli cam akışkanlık sergileyerek, oluşmuş çatlakların kapanmasına imkan tanıyacaktır. $(\text{Mo},\text{W})(\text{Si},\text{Ge})_2$ için 500°C - 700°C arasında herhangi bir tozlaşma gözlenmemiştir. Araştırmacılar bunu (Ge,Si) oksit cam filmi ile altmalzeme Silisit arasındaki termal genleşme katsayısı arasındaki yakın uyuma bağlamışlardır ve soğutma esnasında bu uyumlu genleşmeler sonucu camsı geçiş sıcaklığının altında kaplamada çatlaklar oluşmamıştır.

Stergiou, Tsakiroopoulos ve Brown [49], ark-ergitme ile elde edilmiş $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ numunelerle yaptıkları düşük ve yüksek sıcaklık oksidasyon çalışmalarında, 773 K civarında tozlaşma oluşumunun bastırıldığını ve oksidasyon tabakasının karışık Al/Si oksitten meydana geldiğini ifade etmişlerdir. 1623 K 'de Al_2O_3 tabakası oluşmuştur.

1873 K 'de ise çözünmüş Al_2O_3 ile Mullit ve SiO_2 'den oluşan dış tabaka ve Al_2O_3 'den oluşan iç tabaka olmak üzere oksit tabaka iki kısımdan meydana gelmektedir. Tabakanın altında Mo_5Si_3 'nin oluşumunun ise alaşımın Al içeriğine bağlı olduğu ifade edilmiştir. Aynı araştırmacılar bir başka çalışmalarında [50] $(\text{Mo},\text{X})\text{Si}_2$ [$\text{X}=\text{W},\text{Ta}$] alaşımlarının düşük ve yüksek sıcaklık oksidasyon davranışını incelemişler; W ve Ta ilavesinin tozlaşmayla oksidasyonu önleyemediğini ifade etmişler ve oluşan oksitlerde Mo ve Si belirlemişlerdir. Tüm alaşımlar 1000 K üzerinde düşük oksidasyon hızı sergilemişlerdir. Tabaka kalınlığının alaşım kompozisyonuna bağlı olduğu, Ta ilavesi ile daha ince bir tabaka oluştuğu, tabakanın altında ise Mo_5Si_3 teşekkülünün meydana gelmediği gözlemlenmiştir.

Meyer [2,6,51] Boron ilavesini Mo_5Si_3 'in oksidasyon direncinin artırılmasında potansiyel bir işlem olarak ele almış ve ağırlıkça %1 kadar düşük miktardaki Boron ilavesinin Mo_5Si_3 'e oranla oksidasyon direncini oldukça arttırdığını tespit etmiştir. Oksidasyon direncindeki bu denli büyük bir artışın düşük ergimeli Borosilikat camı oluşumuna bağlı olduğu ifade edilmiştir. Oksidasyon mekanizmasının, daha akışkan olması nedeniyle, alttaki malzemeyi oksitlenmekten Silika'nın sağlayabileceğinden çok daha iyi bir şekilde koruyacak yüzey kaplaması veren düşük viskoziteli cam oluşumuna bağlı olduğu ileri sürülmüştür.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Giriş

Başlangıç tozlarının ve kaplamaların kimyasal analizi açısından temel elementlerin belirlenmesinde ICP-Atomik Emisyon Spektroskopisi (AES), C, N ve O gibi hafif elementlerin belirlenmesinde İnert Gaz Füzyon (IGF) tekniği, faz analizi itibarıyla da X-Işınları (XRD) tekniği ($\text{Cu}_{K\alpha}$) kullanılmıştır. XRD tekniği aynı zamanda oksidasyon testleri sonrası numune yüzeylerinde oluşan tabakanın faz kompozisyonunun belirlenmesi amacıyla kantitatif olarak da kullanılmıştır. ICP-AES için relatif hata payı %3 IGF için %1'dir. Başlangıç toz morfolojisinin belirlenmesi, elde edilen hacimsel kaplamaların başlangıç ve ısıtma işlem sonrası porozite ve faz dağılımı itibarıyla mikroyapısal karakterizasyonu, münferit lameller içerisinde mevcut fazların boyutunun ve homojenliğinin, mekanik testler sonrası ise hasar yüzeylerinin incelenerek hasar modlarının belirlenmesi amacıyla SEM (JEOL 6100 ve AMRAY 1840) kullanılmıştır. Optimal sprey koşullarında elde edilmiş hacimsel kaplama numunelerinde katılaşmanın ve mevcut fazların analizi açısından TEM (PHILIPS CM30) kullanılmıştır. TEM analizi, aynı zamanda mekanik testler sonrası deformasyona uğramış hacimsel kaplama numunelerinde mevcut çeşitli fazların tane içi hatalarının ve tane sınırlarındaki camsı fazın karakterizasyonuna da imkan tanımıştır. Kristalin ve amorf fazların birbirinden ayırt edilmesi Elektron Difraksiyonu ile gerçekleştirilirken, elementel analiz açısından Enerji Dağılım Spektroskopisi (EDS) ve/veya Elektron Enerji Kaybı (EELS) Spektroskopisi kullanılmıştır. Oksidasyon testleri sonrası numune yüzeylerinde oluşan oksidasyon ürünü tabakanın analizinde Taramalı Auger Mikroskopisi (SAM) tekniğine de yer verilmiştir.

3.2 Kaplama Tozu

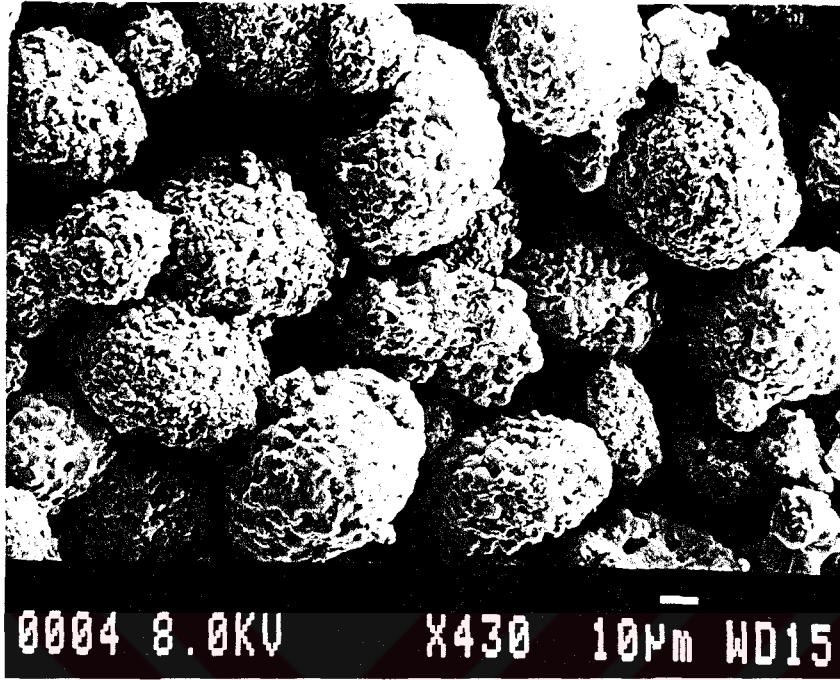
Başlangıç tozlarının kimyasal olarak homojenliğinin ve yapısal morfolojisinin termal spreyle kaplamaların kimyasal ve fiziksel özellikleri üzerine önemli bir etkisi vardır [52]. Kimyasal homojensizliğin dağılımı ne kadar ince ve toz morfolojik olarak ne kadar küresel ise, kaplama özellikleri o derece yüksek olacaktır [53].

Mo-Si-B tozu, ticari olarak üretildiği (Exotherm®) firmasından sağlanmıştır. Toz partikülleri (Şekil 3.1) küresel olup termal spreyle kaplama amacıyla kullanıma uygundur. Toz, standart elekler kullanılarak $< 45 \mu\text{m}$, $45\text{--}75 \mu\text{m}$ ve $> 75 \mu\text{m}$ boyut aralığında sınıflandırılmıştır. Tablo 3.1 başlangıç tozu ile $-75+45 \mu\text{m}$ ve $-45 \mu\text{m}$ partikül aralığındaki tozların kimyasal analizini vermektedir.

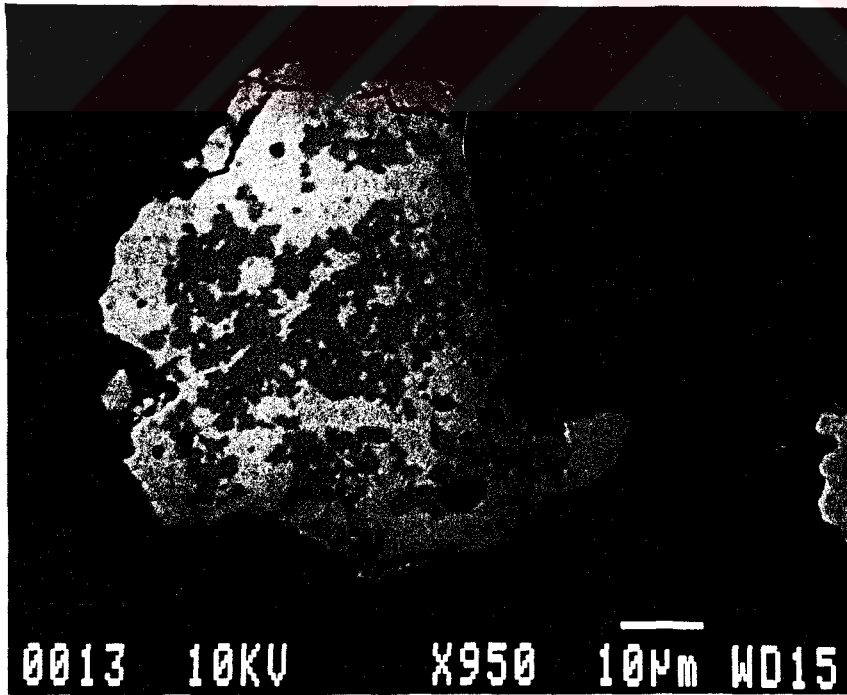
Tablo 3.1 Başlangıçta ve elenmiş halde tozların kimyasal analizi.

Element Ağırlıkça %		Başlangıç Tozu	Boyut Aralığı	
			$-75 + 45\mu\text{m}$	$-45\mu\text{m}$
AES	Mo	82.11	80.94	79.67
	Si	16.28	17.25	18.03
	B	1.61	1.81	2.30
IGF	O	0.7152	0.3607	0.4309
	N	0.0120	0.0041	0.0089
	C	-	0.0451	0.1045

Tablo 3.1'deki farklı boyut aralıkları için elementel kompozisyondaki geniş dağılım, toz boyut aralıkları itibarıyla kimyasal bir homojensizliği ifade etmektedir. SEM analizi (Şekil 3.2) ile yapılan daha detaylı bir inceleme, bu çalışmada kullanılan $-75 + 45 \mu\text{m}$ partikül boyut aralığındaki partiküller arasında da kimyasal olarak bir farklılığın mevcut olduğunu ortaya koymuştur. Oksijen ve karbon empüriteleri oldukça yüksektir.



Şekil 3.1 Başlangıçtaki partikül morfolojisi.



Şekil 3.2 -75 + 45 µm boyut aralığındaki partiküllerin kesit görüntüsü.

3.3 Plasma Sprey Kaplama Ünitesi

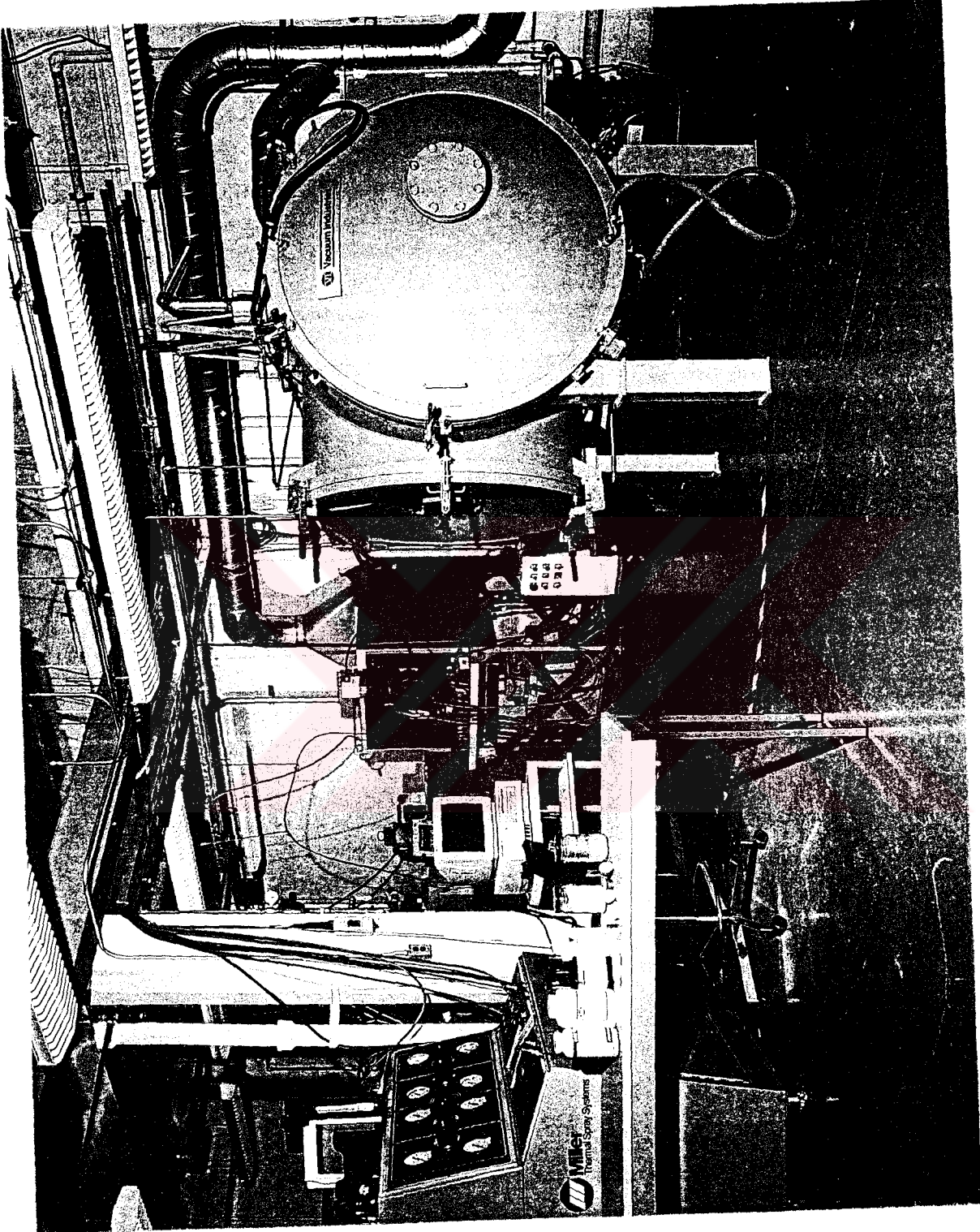
Döküm yoluyla refrakter intermetaliklerden ince tane boyutuna sahip yoğun alaşımların elde edilmesi teknik olarak zordur. Döküm şeklinde ergitmeyi ve bunu takiben yavaş soğutmayı içeren süreç silisitlerde aşırı tane büyümesine neden olur [34].

İnce taneli homojen yapıli malzemelerin üretilmesinde alternatif diğeri bir yöntem; toz metalurjik süreçlerdir ancak, yoğunluğı arttırmak için yüksek sıcaklıklara ihtiyaç vardır [6,54]. İlâveten, silisitlerde yapıda yer alabilecek karbon ve oksijenin, karbonun Mo_5Si_3 'in hegzagonal polimorfunu kararlı kılması, oksijenin ise mukavemet özellikleri açısından sorun oluşturarak Silika teşekkülüne yol açması gibi çeşitli problemlere neden olduğu bilinmektedir [35,55,56].

Atmosferik plasma sprej, kaplama ve altlıksız kaplama formunda oldukça metastabil yapı veren plasma sıcaklığında ergimiş partiküllerin yığılımında termal püskürtme süreci olarak kullanılagelmıştır. Bununla birlikte, düşük basınç altında plasma sprej uygulamasıyla partiküller arası bağlanma kuvvetlendirilerek daha yoğun kaplamaların elde edilmesi de mümkündür [57,58].

Kaplamalar, ALPS (DOE/Ames National Laboratory, USA)-plasma sprej kaplama tesisinin olanaklarıyla gerçekleştirilmiştir. Bu tesislerde mevcut kullanılan plasma sprej kaplama cihazı Miller Thermal SG-100 Plasmadyne® sistemidir (Şekil 3.3). Yine bu sistemin bir parçası olan Plasmatron Roto-Feeder® toz besleme ünitesi kaplama esnasında tozu sisteme beslemek üzere kullanılmış, düşük basınç altında gerçekleştirilen kaplamalar için ise koruyucu atmosfer ortamında basıncın hassas olarak kontrol altında tutulduğu, kaplama hücresi devreye alınmıştır.

Plasma sprej kaplama sürecinde silisyumun ve oksitlenme sonucu molibdenin benzer şekilde buharlaşarak yapıdan uzaklaşması olasılığı gözönüne alınarak, optimum kaplama parametrelerinin belirlenmesi amacıyla başlangıç kaplamaları elde edilmiştir. Kontrol parametreleri itibarıyla kaplama atmosferi, kaplamanın uygulandığı altlık malzemeleri, plasma hamlacının altlık malzemesine olan mesafesini ifade eden püskürtme mesafesi ile standart termal kaplama parametreleri



Şekil 3.3 Plasma sprej kaplama ünitesi.

olarak akım, voltaj ve gaz besleme hızları ele alınmıştır. Plasma ark gazı olarak Ar 4.4 Atm 'de tutulmuş ikincil He gazı 10.2-11.2 Atm arasında değiştirilmiştir.

3.4 Atmosferik Plasma Sprey Kaplama (APS) Şartları

Kaplama öncesi çelik altlık malzemeler Natural Blue, deterjan ve su karışımından oluşan bir solüsyon içerisinde 15 dakika yağ giderme işlemi gördükten sonra su ve Etanol karışımı ile temizlenmiş ve kurutulmuştur. Altlık malzemesi yüzeyleri daha sonra 24 grit Alümina ile yüksek basınçta kumlamaya tabi tutulmuş ve Etanol banyosunda ultrasonik olarak temizlenmiştir. Dört farklı püskürtme mesafesinde yaklaşık 300 µm kalınlığa sahip kaplamalar elde edilmiştir (Tablo 3.2).

Tablo 3.2 APS şartlarında elde edilen kaplamaların kimyasal analizi.

Element Ağırlıkça %		Püskürtme Mesafesi			
		8 cm	13 cm	18 cm	23 cm
AES	Mo	84.48	85.84	87.22	88.69
	Si	13.91	12.59	11.20	9.83
	B	1.60	1.57	1.58	1.48
IGF	O	1.2680	1.0200	0.9685	1.2180
	N	0.0452	0.0420	0.0424	0.0527

Kimyasal analizle, püskürtme mesafesindeki artış ile Si kaybının artış gösterdiği belirlenmiştir. Yüksek miktardaki Si kaybı tozun başlangıç kimyasal kompozisyonunu sağlamak üzere plasma sprej kaplamanın koruyucu bir atmosfer altında gerçekleştirilmesinin gerekliliğine işaret etmiştir.

3.5 Düşük Basınç Altında Plasma Sprey Kaplama (LPPS) Şartları

Koruyucu Ar atmosferinde düşük basınç altında (40.10^3 Pa) gerçekleştirilen plasma sprej kaplama sürecinde (kaplama hücresi içerisinde), açık atmosfer şartlarında elde edilen kaplamalara nazaran, kimyasal kompozisyonları kaplama öncesi toz malzemenin kimyasal bileşimine yakın kaplamalar elde edilmiştir.

Tablo 3.3 Koruyucu Ar atmosferinde LPPS ile elde edilen kaplamaların kimyasal analizi.

Element Ağırlıkça %		Püskürtme Mesafesi			
		10 cm	15 cm	20 cm	23 cm
AES	Mo	82.29	82.15	82.22	82.34
	Si	16.13	16.31	16.21	16.09
	B	1.58	1.53	1.56	1.57
IGF	O	0.8499	0.8573	0.7727	0.8421
	N	0.0199	0.0164	0.0125	0.0134

Tablo 3.3. elde edilen kaplamalardaki Mo:Si oranının toz başlangıç kimyasal analizine göre bir miktar yüksek, püskürtme mesafesine bağlı olarak Oksijen miktarındaki artışın ise daha düşük olduğunu ifade etmektedir. Kimyasal analizlerdeki relatif hata payı göz önüne alındığı takdirde koruyucu atmosfer altında ve düşük basınç koşullarında gerçekleştirilen kaplamalarda toplam kimyasal kompozisyonun püskürtme mesafesine bağlı olarak değişmediği söylenebilir.

3.6 Kaplama Parametrelerinin Optimizasyonu

1 mm 'den kalın kaplamaların elde edilmesinde, kaplamanın yığılması sırasında plazma hamlacının her paso geçişinde altlık malzemenin aşırı ısınmasından kaçınmak üzere püskürtme mesafesi 13 cm olarak sabit tutulmuştur. Püskürtme mesafesi 13 cm olarak belirlendikten sonra, kaplama parametrelerini optimize etmek üzere akım, voltaj ve ikincil gazın basınç değerleri değiştirilmiştir. Yüksek akım, voltaj ve gaz basıncı değerleriyle elde edilen kaplamaların kimyasal analizi, Oksijen miktarı daha da az olmak üzere, başlangıç toz kimyasal kompozisyonundan çok az bir sapma göstermiştir (Tablo 3.4).

Tablo 3.4 Kaplama parametrelerinin kompozisyon üzerine etkisi.

Element		900 Amp	950 Amp
Ağırlıkça %		43 V	52 V
		10.2 Atm	11.2 Atm
AES	Mo	82.82	82.96
	Si	15.37	15.24
	B	1.82	1.80
IGF	O	0.7880	0.5854
	N	0.0253	0.0143

Düşük Oksijen miktarı oldukça önemlidir çünkü, Oksijen miktarının yüksek olması elde edilen kaplamalarda muhtemelen daha fazla oranda Silika oluşumu demektir; bu ise mekanik özellikleri olumsuz yönde etkileyebilecek önemli bir faktördür.

3.6.1 Altlık Malzemesi Seçimi

Optimize edilmiş parametreler küçük boyutlu (50 x 50 x 5mm) fakat 0.3 mm 'lik kaplamalara nazaran oldukça kalın hacimsel kaplamaların elde edilmesinde kullanılmıştır.

Farklı altlık malzemesi türleri ve yüzey hazırlama işlemleri değişken olarak ele alınarak küçük boyutlu hacimsel kaplamalar elde edilmiştir (Tablo 3.5). Bu amaçla kullanılan altmalzemeler ve kalınlıkları sırasıyla grafit ; 0.64 cm. paslanmaz çelik ; 1.25 cm ve Mo ; 0.95 cm 'dir. Yüzey hazırlama itibarıyla KU; kumlama uygulanmamış , HK ; hafif kumlama uygulanmış ve NK; normal kumlama uygulanmış alt malzemeyi ifade etmektedir. HK-grafit üzerindeki kaplama altmalzemeye çok zayıf bir şekilde bağlanmış ve sıyırılması esnasında hacimsel kaplama kırılmıştır. KU-grafit üzerinde kaplama tutunamamıştır. HK-Mo üzerindeki hacimsel kaplama sadece köşelerdeki aşırı yığılmayla altmalzeme yüzeyine tutunmuştur.

Kaplama, NK-Mo altmalzeme yüzeyinde tutunmuştur. HK ve NK-paslanmaz çelik üzerindeki hacimsel kaplama, işlem sonrası soğumayı takiben kaplama hücresi açıldığında kaplama hücresi tabanına yerleştirilmiş keçeler üzerinde bulunmuştur.

Tablo 3.5 Monolitik kaplamaların yığılımında altmalzemelerin etkisi.

Element Ağırlıkça %		Altmalzemeler					
		Grafit		Mo		Paslanmaz Çelik	
		HK	KU	HK	NK	HK	NK
AES	Mo	83.75	83.89	83.81	83.67	83.83	83.94
	Si	14.50	14.35	14.44	14.53	14.39	14.28
	B	1.75	1.76	1.75	1.80	1.78	1.78
IGF	O	0.4085	0.4377	0.461	0.5237	0.4022	0.3891
	N	0.0123	0.0250	0.0172	0.0116	0.0132	0.0118
	C	0.0925	0.1296	0.1514	0.1086	0.0638	0.0655
(KU : Kumlama uygulanmamış, HK : Hafif kumlama uygulanmış, NK : Normal kumlama uygulanmış)							

Kaplama sonrası mekanik özelliklerin belirlenmesi itibarıyla testler için uygun boyutta altlıksız hacimsel kaplama numunelerin hazırlanması amacıyla yönelik olarak zayıf tutunma özellikleri sergileyen altmalzeme olarak paslanmaz çelik seçilmiştir. Paslanmaz çelik zayıf tutunma kabiliyetinin yanı sıra kimyasal bileşim itibarıyla diğer alt malzemelere nazaran hacimsel kaplamalar arasında en düşük miktarda Karbon, Azot ve Oksijen empüritesine sahip kaplamayı vermiştir.

Mekanik testler için uygun boyuta sahip numunelerin hazırlanması açısından paslanmaz çelik altlıklar üzerinde optimize edilmiş kaplama parametreleri kullanılarak büyük boyutlu hacimsel kaplamalar (90 x 90 x 10 mm) elde edilmiştir (Tablo 3.6).

Tablo 3.6 Büyük boyutlu hacimsel kaplamaların kimyasal analizi.

Element Ağırlıkça %		I	II	III
AES	Mo	82.65	82.81	82.79
	Si	15.45	15.33	15.36
	B	1.90	1.86	1.85
IGF	O	0.8048	0.565	0.689
	N	0.0331	0.0285	0.0354
	C	0.1608	0.6032	0.464

Büyük boyutlu bu numunelerin mikroyapısı detaylı bir şekilde incelenmiştir.

3.7 Isıl İşlem

Kalitatif olarak intermetalikler, seramiklerdeki iyonik/kovalent bağ yapılanmasının aksine metalik/kovalent bağ yapılanması gösterirler. Mo_5Si_3 bileşimin oluşum entalpisi tarafından ifade edilen bağ mukavemeti itibarıyla ele alındığında, belki de Mo-Si grubunun densifikasyonu en zor üyesidir. Mo_5Si_3 'in oluşum entalpisi -285 kJ/mol iken, MoSi_2 için bu değer -119 kJ/mol'dur [59].

Yapısal kararlılığı geliştirmek ve dolayısıyla, teşekkül etmiş muhtemel denge-dışı fazları, karakteristik tabakalı spreyl kaplama yapılanmasını elimine etmek ve yoğunluğu arttırmak amacıyla basınçsız sinterleme uygulanmıştır.

Basınçsız sinterleme Tungsten hücreli fırın kullanılarak 1800°C'de koruyucu Ar atmosferi altında 2 , 6 ve 10 saat'lik zaman süreçlerinde gerçekleştirilmiştir. Bu sıcaklığa erişmek için ve soğutma esnasında hız 20°C/dak. olacak şekilde ayarlanmıştır. Bu derece hızlı bir soğutmanın sinterlenmiş kütlede kalıntı gerilmelere yol açtığı XRD verilerindeki pik genişlemesi ile tespit edilmiştir.

Yüksek sıcaklıklarda katı hal sinterlemesi esnasında problem oluşturacak önemli bir nokta, muhtemel tane büyümesidir ve termal genişleme anizotropisi nedeniyle büyük tane boyutu, densifikasyon işlemi sonrası soğutma sürecinde mikro çatlaklara neden

olabilecektir. Termal genleşme anizotropisi neticesi, ısıtma işlemleri sonrası Mo_5Si_3 fazında tane içi çatlakların oluşumu da diğer bir olasılıktır.

Yapıda yer alan Boron'un, aynı zamanda doğal olarak sinterlemeyi kolaylaştırması olasılığı da mevcuttur. Bunun, difüzyonu geliştirmesi nedeniyle sürünme hızının artması şeklinde olumsuz bir etkisi olabilir.

3.8 Mikroyapı Çalışmaları

Elde edilmiş hacimsel kaplamaların ve sinterlenmiş numunelerin yoğunluk ölçümü Arşimet Prensibi ile gerçekleştirilmiştir. Kristalin faz bileşiminin belirlenmesi amacıyla farklı mikroyapılardan alınan XRD paternlerine GSAS® [60] bilgisayar programıyla “Full Pattern Rietveld Refinement” analizi uygulanarak, kristalin fazların kantitatif oranları belirlenmiştir.

3.9 Mekanik Karakterizasyon

3.9.1 Sertlik

İndentasyon testleri oda sıcaklığında ve Vickers piramit uç kullanılarak ve 9.8 N yük uygulanmasıyla gerçekleştirilmiş, hacimsel kaplamanın lokal anizotropisi ve lokal anizotropinin ısıtma işlemle değişimi ile mikroyapının çatlak ilerleme davranışı üzerine etkisi incelenmiştir. Lokal anizotropiyi belirlemek üzere kaplamayı oluşturan lamellere dik ve paralel doğrultular esas alınarak her bir doğrultuda 35 indentasyon uygulanmıştır. İndentasyonlar ısıtma işlem öncesi ve sonrası yukarıda belirtilen doğrultularda hacimsel kaplama kesitlerinin orta kısımlarına, her bir indentasyonun diğerinin gerilim alanını etkilememesi açısından, indentasyonlar arasında indentasyon köşegen uzunluğunun en az 5 katı mesafe bırakılarak gerçekleştirilmiştir.

3.9.2 Weibull Dağılımı Analizi

Weibull dağılımı analizi gevrek malzemelerin mekanik özelliklerinin ve servis ömürlerinin belirlenmesini kapsayan çok geniş bir aralıktaki problemlerin tanımlanmasında başarılı bir şekilde kullanılagelen istatistiksel bir yaklaşımdır [61].

Termal spreyci kaplamaların porozite ve çatlaklar gibi hasara neden olma ihtimali yüksek mikroyapısal kusurları içermesi nedeniyle bu kaplamalarda ‘En Zayıf Bağ Teorisi’ itibarıyla Weibull dağılımı analizinin uygulanabileceği bildirilmiştir [62]. İki parametrelili Weibull fonksiyonu şu şekilde ifade edilebilir;

$$F(x) = 1 - \exp \left[- \left(x/x_0 \right)^m \right] \quad (3.1)$$

$F(x)$: Hasar olasılığının kümülatif yoğunluk fonksiyonu

x : Sertlik, GPa

x_0 : Sertlik datasının %63.2 ‘sinin bulunduğı aralığı gösterir karakteristik değeri, GPa

m : Weibull modülü

m ve x_0 Weibull Parametreleri’dir ve bunların belirlenmesinde en yaygın yöntem Weibull Grafiğı’dir [61]. Yukarıdaki eşitliğin düzenlenerek iki kez doğal logaritmasının alınmasıyla Weibull Grafiğinin eşitliğı elde edilerek, Weibull Parametreleri m ve x_0 belirlenebilir.

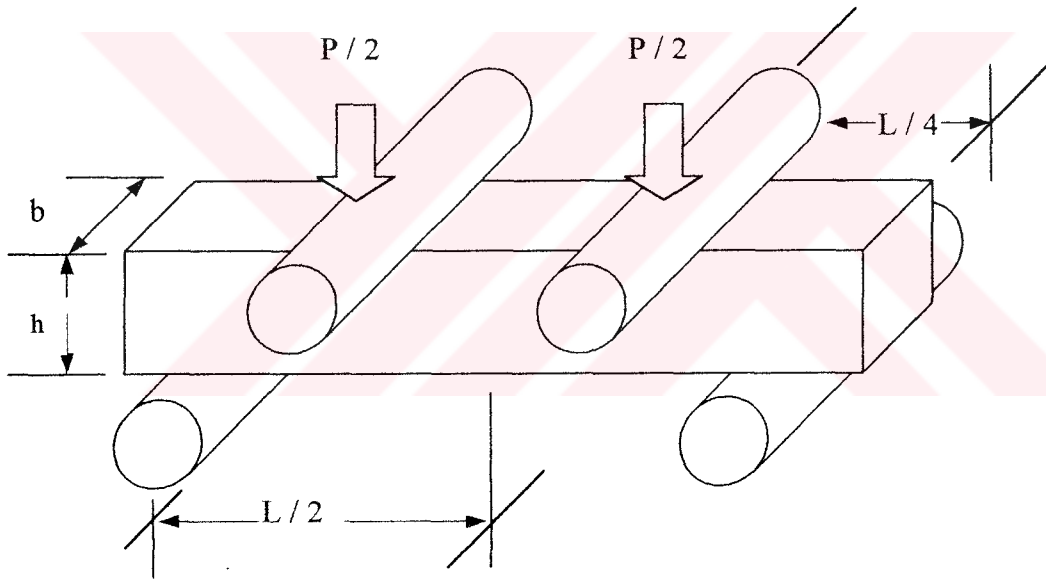
Weibull Modülü (m) istatistiksel olarak data dağılımının bir ölçüsü olup, fiziksel olarak malzemedeki çatlak boyut dağılımını ifade eder [63]. Weibull Modülü’nün seramik kaplamalar için karakteristik değeri 4.3-6.2 arasındadır.

3.9.3 Dört-Noktalı Eğme Deneyleri

Oda sıcaklığında ve yüksek sıcaklıklardaki eğme dayanımı testleri ASTM standartlarına uygun olarak gerçekleştirilmiştir [64,65]. Hacimsel kaplamaların lamelar yığılımına dik ve paralel doğrultularda işlenmesiyle elde edilen 2 x 2.5 x 25 mm boyutundaki numuneler 10 mm’lik yükleyici iç mesnet ve 20 mm’lik destekleyici dış mesnet konfigürasyonu ile 2000°C’ye ulaşabilen yüksek sıcaklık mekanik test cihazında (MTS®) oda sıcaklığında ve koruyucu atmosfer (N₂) şartlarında yüksek sıcaklıklarda 2 µm/san.’lik yükleme hızıyla 4-noktalı eğme testine tabi tutulmuşlardır. Testlere ait veriler erişim programı aracılığı ile bilgisayar kontrollu olarak derlenmiştir. Numune boyutlarının küçük olması birim hacimden daha fazla sayıda numunenin hazırlanmasına imkan tanımıştır. Gevrek malzemelerde

karakteristik mukavemet değerinin numune boyutuna önemli oranda bağlı olması nedeniyle numune boyutunun sabit olması, testlerden elde edilen verilerin doğrudan karşılaştırılmasını sağlamıştır.

Genel olarak Mo-Si-B sisteminin mekanik özelliklerini kapsayan bilgi birikiminin sınırlı olması nedeniyle deneyler farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Yüksek sıcaklıklarda kullanılması tasarlanan malzemelerin bu koşullardaki mekanik özelliklerinin, ilgili fazların deformasyon karakteristiklerinin belirlenmesi önemlidir. Basma modunda gerçekleştirilen Sürünme testleriyle elde edilen verilerin mühendislik problemlerinin çözümündeki yetersizliği bilinen bir faktördür. Bu nedenle tasarım verilerinin derlenebilmesi itibarıyla malzemeye çekme gerilim bileşenini de uygulayan çekme ve 4-noktalı eğme testleri, sürünme testine tercih edilir.



$$\sigma_{\text{çekme}} = M c / I$$

$$M = (P/2)(L/4)$$

$$\sigma_{\text{çekme}} = \frac{P L}{24} \frac{h}{b h^3}$$

$$c = h/2$$

$$\sigma_{\text{çekme}} = \frac{3 P L}{4 b h^2} \quad (3.2)$$

$$I = b h^3 / 12$$

Şekil 3.4 Dört-noktalı eğme testi numunesi ve ilgili hesaplamaları.

Çekme modunda başlıca hasar mekanizmaları kavitasyon ve tane sınırı kayması olurken, basma modunda dislokasyon/difüzyonal sürünme ve tane sınırı kayması başlıca faktörlerdir [66,67]. Farklı malzeme sistemleri için literatürdeki mevcut çalışmalar, benzer gerilim ve sıcaklık koşulları altında sürünmenin çekme modunda basma moduna nazaran daha kolay başladığını ifade etmektedir [68,69].

Malzemelerin geliştirilmesinde yüksek sıcaklık mukavemetinin son derece önemli bir rolü vardır. ‘Gerçek’ servis şartlarına uygun normal atmosfer koşulları altında uygulanacak testlerden derlenecek verilerin oksidasyondan önemli derecede etkilenmesi olasılığı, yüksek sıcaklık mukavemet testlerinin koruyucu atmosfer şartlarında yapılmasını zorunlu kılmaktadır. Aksi takdirde, malzemenin belirlenecek ‘dahili’ mukavemet özellikleri ‘harici’ faktörleri de içereceğinden gerçek malzeme özelliklerinden söz etmek anlamsızdır. Oksit teşekkülü tane sınırlarında kaymaya neden olarak sürünme hızını arttıracaktır. Tozlaşma şeklindeki bozunma da gerilim altında daha hızlı gelişme eğilimindedir [70].

Tane sınırlarında camsı fazların mevcut olup olmaması büyük önem taşımaktadır. Tane sınırlarında camsı fazın bulunması düşük sıcaklıklarda tokluğu arttırabilirken yüksek sıcaklıklarda sürünme dayanımını düşürmektedir [71].

3.1.4 Kırılma Tokluğu Deneyleri

Kırılma tokluğu ölçümleri ASTM standartlarına uygun olarak gerçekleştirilmiştir [72]. Hacimsel kaplamaların lamelar yığılma doğrultularına dik ve paralel olarak işlenmesiyle elde edilen 3 x 4 x 25 mm boyutundaki numunelerin kırılma tokluğu değerleri, 4-noktalı eğme testi konfigürasyonu ile oda sıcaklığında ve yüksek sıcaklıklarda koruyucu atmosfer şartlarında 2 µm/san’lık yükleme hızıyla belirlenmiştir.

Bileşenlerin ve mikroyapısal değişimlerin kırılma tokluğu üzerine olan etkisinin belirlenmesi, indentasyon çatlak uzunluğunun ölçülmesiyle gerçekleştirilen yöntemden daha duyarlı bir kırılma tokluğu testine gereksinim duyacaktır.

Her ne kadar indentasyonla gerçekleştirilen kırılma tokluğu ölçümleri gevrek malzemeler için belirlenen karakteristik değerlerin sınırında yer alsa da, çatlak geometrisiyle ilgili varsayımlar geçersiz olabileceğinden ilgili veriler dikkatle ele

alınmalıdır. Geleneksel kırılma tokluğu ölçümleriyle karşılaştırıldığında % 30 – 40 hassasiyet göstermesi nedeniyle indentasyon kırılma tokluğu ölçümleri, kırılma tokluğu değerinin duyarlı bir şekilde ölçümünden ziyade, benzeş malzemelerin karşılaştırılması açısından bir anlam ifade etmektedir [73].

Gevrek malzemelerin kırılma tokluğunun ölçümünde en önemli sorun keskin başlangıç çatlaklarının oluşturulabilmesidir. Çentik ucundaki yüksek gerilim duyarlılığının düşük yüklerde çatlak başlangıcına ve kararlı çatlak ilerlemesine imkan tanınması nedeniyle kırılma tokluğu ölçümleri için Chevron-V-çentik konfigürasyonuna sahip numuneler kullanılmıştır.

Kırılma tokluğunun (K_{IC}) belirlenmesinde maksimum yük değeri kullanılmaktadır. Bu metot hasarın lineer elastik bir şekilde meydana geldiğini öngörmektedir. Bu önkoşul oda sıcaklığında yapılan testler için geçerlidir ancak, yüksek sıcaklıklar için geçerliliği kuşkuludur. Bu durumda alternatif bir seçim, genlemenin veya yüksek sıcaklıklarda belirlenmesi oldukça zor olan çatlak açıklığının ölçümüdür. Testler normal atmosfer şartlarında gerçekleştirildiği takdirde yüksek sıcaklıklarda ortamdaki nemden kaynaklanan, malzemedeki boşluklarda hızlanmış çatlak ilerlemesi gelişebilecek veya tam tersi bir durumla çatlak içinde viskoz bir tabakanın gelişmesiyle çatlak kapanımı meydana gelebilecektir. Yüksek sıcaklık kırılma tokluğu testleri bu etkenler gözüne alınarak koruyucu atmosfer şartları altında gerçekleştirilmiştir.

Chevron-V-çentikli kırılma tokluğu numune geometrisi ; (i) Kolaylıkla işlenebilen basit bir geometriye sahip olması, (ii) Yorulma önçatlak başlangıcı gerektirmemesi, (iii) Başlangıç çatlak boyutu ölçümü gerektirmemesi ve (iv) Kırılma tokluğu değerinin hesaplanmasında sadece maksimum yük değerinin belirlenmesinin yeterli olması nedeniyle kullanılmıştır. Chevron-V-çentik konfigürasyonunda, Chevron-V-çentik ucu gerilim konsantrasyonu, çatlak başlangıcı için yeterlidir. Gevrek malzemelerin kırılma tokluklarının belirlenmesi açısından bu numune geometrisiyle ilgili literatürde oldukça geniş bilgi mevcuttur [74,75]. Kırılma tokluğunun maksimum yük değeriyle belirlenmesini ifade eden eşitlik aşağıdaki gibidir;

$$K_{IC} = A.P_{max} \quad (3.3)$$

(A), numune geometrisine ve yükleme şekline bağlı bir test sabitidir. (A)'nın yaklaşık değeri R-(çatlak ilerleme direnci) eğrisini düz kabul ederek, çatlak ilerlemesi sırasında uygulanan yük ile K_{IC} 'yi ilişkilendiren Munz tarafından verilmiştir [76];

$$K_{IC} = \frac{P Y^*}{B \sqrt{W}} = \frac{P}{B \sqrt{W}} \left[\frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial \alpha} \frac{\alpha_1 - \alpha_0}{1 - \alpha_0} \right]^{(1/2)} \quad (3.4)$$

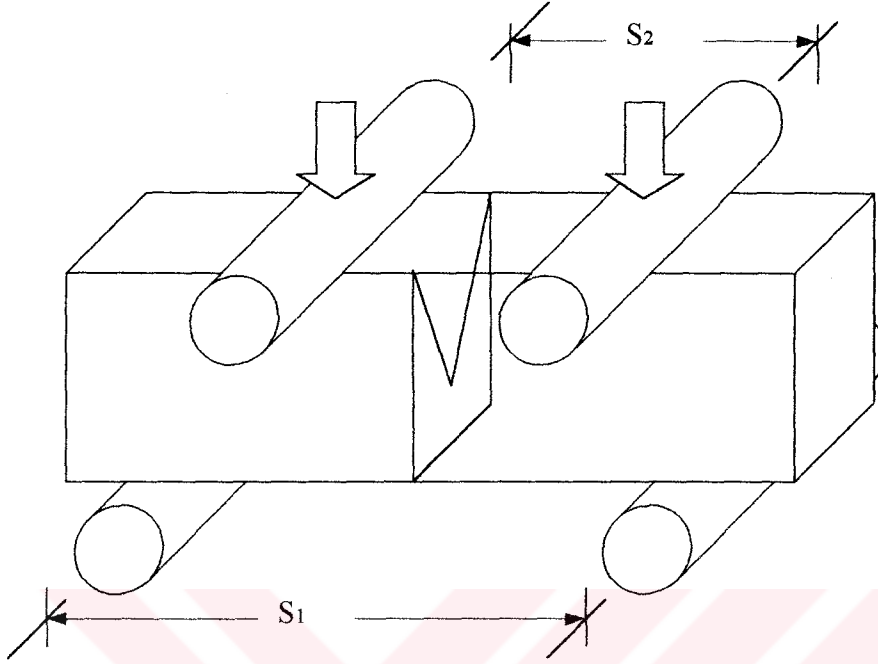
Y^* , çatlak boyutu ile değişen ve P_{max} maksimum yük değerinde minimum bir Y^*_{min} den geçen boyutsuz bir gerilim yoğunluk faktörüdür. Çatlak ilerlemesiyle (α), Elastisitedeki (C) değişimin, düz-çentikli numunedekine benzer olduğu varsayımı ile Munz [77,78]; Y^* için şu eşitliği vermiştir; (3.5)

$$K_{IC} = \frac{P_{max}}{B \sqrt{W}} \left(3.08 + 5.00 \alpha_0 + 8.33 \alpha_0^2 \right) \frac{S_1 - S_2}{W} \left[1 + 0.007 \frac{(S_1 - S_2)^{1/2}}{W^2} \right] \left(\frac{\alpha_1 - \alpha_0}{1 - \alpha_0} \right)$$

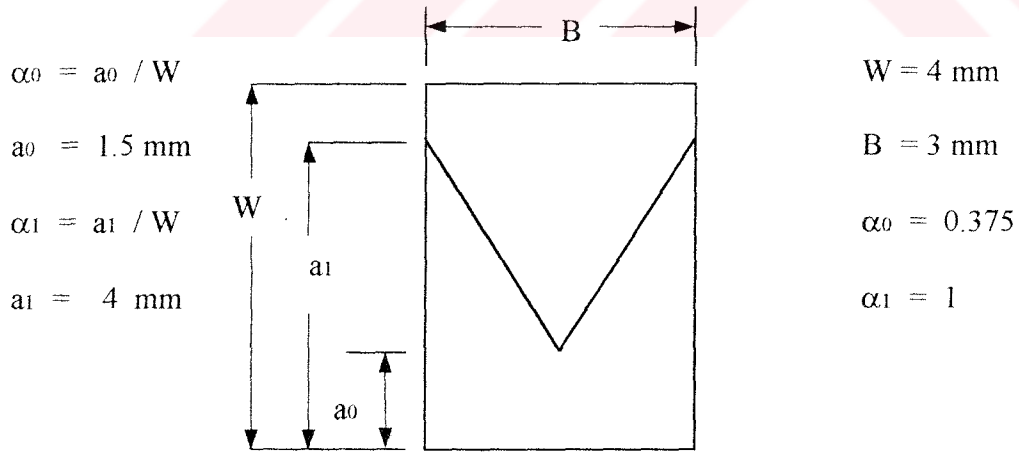
Şekil 3.5, Chevron-V-çentikli 4-noktalı eğme testi numunesini göstermektedir. B numunenin kalınlığını, W numune genişliğini, S_1 ve S_2 büyük ve küçük mesnet mesafelerini, a_0 ve a_1 ise çentik uzunluklarını ifade etmektedir. Kırılma tokluğu numunelerinin hazırlanmasında kullanılan boyutlar aşağıda verilmiştir. α_0 ve α_1 boyutsuz çentik parametreleridir.

S₁ : Dış mesnetler arası mesafe, 30 mm

S₂ : İç mesnetler arası mesafe, 20 mm



Şekil 3.5 Chevron-V-çentikli 4-noktalı eğme testi kırılma tokluğu numunesi.



Şekil 3.6 Kırılma tokluğu testi numunesinin chevron-V-çentik kesiti.

3.10 Oksidasyon Deneyleri

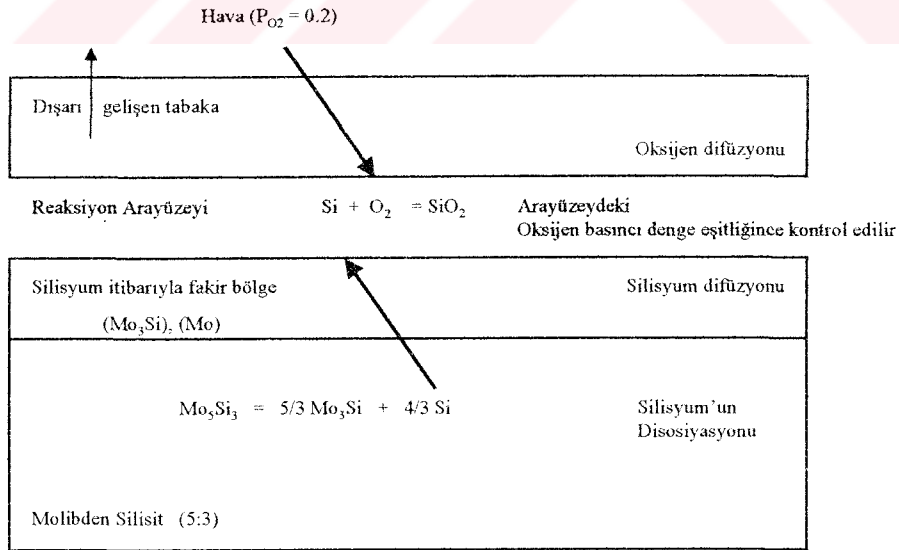
Genel olarak Silisitlerin oksidasyon direnci malzeme yüzeyinde gözeneksiz bir SiO_2 tabakasının oluşumuyla doğrudan ilgilidir. Numunenin bu oksit tabakasının kalınlığı ve kütleli değişimi, zamana bağlı olarak parabolik bir şekilde artıyorsa oksidasyon genel itibarıyla difüzyon kontrollü olarak bilinir [79]. Bu oksidasyon modeli aşağıdaki eşitlikle verilebilir ;

$$\Delta W = k \sqrt{t} \quad (3.6)$$

ΔW : Kütleli değişim

k : Hız sabiti

Silika tabakasının oluşumunda difüze olan unsurlar Oksijen'dir ve Atmosfer/Oksit arayüzeyi yerine Silisit/Oksit tabaka arayüzeyinde gelişir (Şekil 3.7). Silisit/Oksit arayüzeyinde teşekkül edebilecek Oksit oluşumlar, arayüzeydeki Oksijen kısmi basıncına ve arayüzeyde mevcut elementel unsurların relatif oluşum serbest enerjilerine bağlıdır. Arayüzeyde mevcut elementel unsurların türü, malzemenin başlangıç kompozisyonuna ve elementlerin arayüzeye difüzyon hızına bağlıdır.



Şekil 3.7 Oksidasyon sürecinin şematik gösterimi [45].

Diğer taraftan, numunenin oksidasyon kinetiği zamana bağlı olarak lineer ise oksidasyonun reaksiyon hız kontrollü olduğu ifade edilebilir. Bu durum, koherent bir Oksit tabakasının teşekkül etmediğini ve arayüzeye Oksijen erişiminin difüzyonla sınırlı olmadığını ortaya koyar. Kohere olmayan bir tabaka oluşumunun iki temel nedeni, bu tabakanın çatlaması ve gözenekli bir oksit tabakasının teşekkülüdür. Oksit tabakası, termal veya Oksidasyon ürünlerinin oluşumundaki hacimsel değişimlerle ilintili mekanik mikro-gerilimlere bağlı olarak çatlayabilir. Oksit oluşturuca bileşenlerin homojen olmayan hacimsel dağılımına, bu bileşenlerin (oksit oluşturuca bileşenlerin konsantrasyonunun yetersiz olması gibi) yetersiz kimyasal aktivitesine bağlı olarak gözenekli Oksit tabakası oluşabilir. Bileşenlerden veya oluşan Oksitlerden herhangi birinin buharlaşması, tabakada gaz kabarcıklarının oluşumuna, tabakanın çatlamasına veya tabakada gözeneklerin teşekkülüne neden olabilir. Lineer oksidasyonla ilgili eşitlik, basit olarak;

$$\Delta W = k \cdot t \quad (3.7)$$

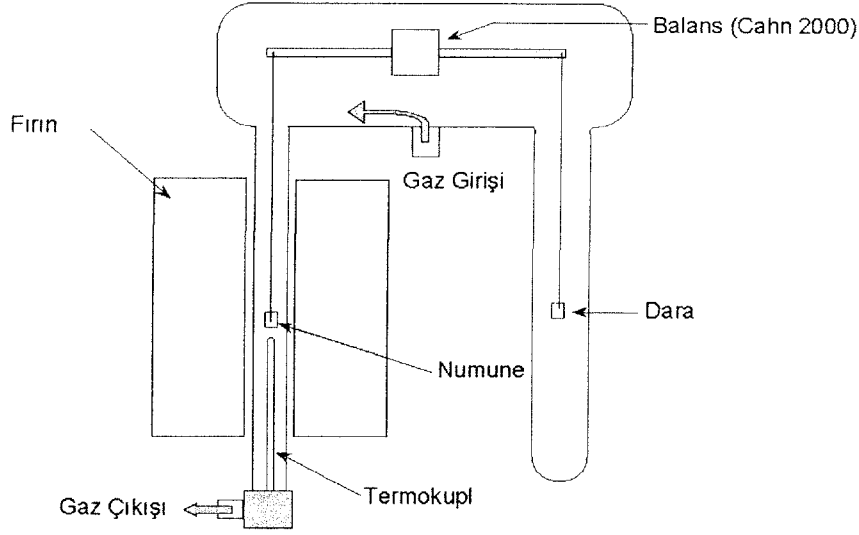
ΔW : Kütlesel değişim

k : Hız sabiti

şeklinde ifade edilebilir.

3.10.1 Termogravimetrik Analiz ve Oksidasyon Kinetiği

Oksidasyon kinetiği 800°C-1400°C sıcaklık aralığında. dikey tüp şeklindeki termogravimetrik analiz cihazında (TGA) akışkan gaz ortamında asılı olarak bırakılan, plasma sprey numunelerle belirlenmiştir. Yaklaşık 7 x 7 x 0.6 mm boyutuna sahip kuponlara EDM ile kenarlarından birine yakın delik açılarak ince Safir bir fiber ile termogravimetrik analiz ünitesinin dikey tüpü içersine yerleştirilmiştir (Şekil 3.8). Testlerden önce numune içersine yerleştirilmiş halde tüp yaklaşık 2 saat süpürülmüştür.



Şekil 3.8 Oksidasyon düzeneği.

Oksidasyon test sıcaklığına erişilinceye değin sıcaklık $20^{\circ}\text{C}/\text{dak}$ 'lık bir hızla artırılmış, bu sıcaklığa eriştikten sonra numuneler oksidasyon koşullarında toplam 100 saat bekletilmişlerdir. Gaz ortamı olarak tıpta solunum amacıyla kullanılan kalitedeki 'hava' kullanılmıştır. Bu 'hava'nın bir miktar su buharı içermesi, 'sentetik hava' kullanılarak yapılan testlere oranla daha yüksek oksidasyon hızları vermesine neden olur; Ancak, elde edilen gaz ortamı 'gerçek' şartları daha iyi örnekleyecektir. Nem miktarının değişken olması ihtimalinin oksidasyon hızlarının belirlenmesinde bazı problemlere yol açabileceği, göz önünde bulundurulması gereken diğer bir etkidir. Kütlesel değişim, zamanın bir fonksiyonu olarak gözlemlenmiştir.

4. DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELEME

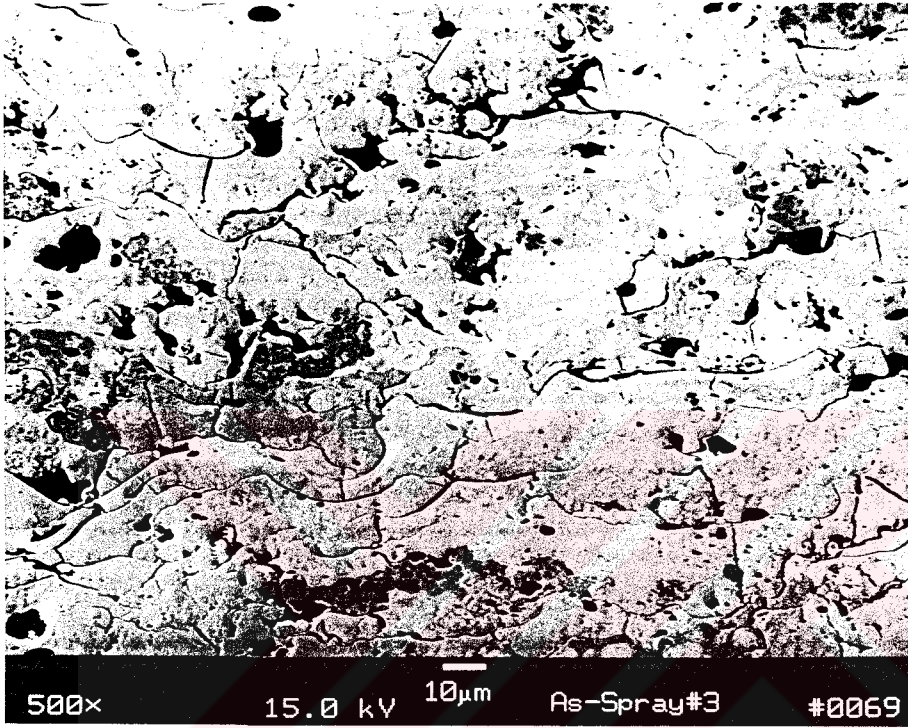
4.1 Kaplama Mikroyapısı

Başlangıç kaplama yapılanmasına ait kaplama yığılımı doğrultusuna dik kesit görüntüsü Şekil 4.1’de sergilenmektedir. Münferit partiküllerin ardışık olarak lamelar yığılımından meydana gelmesi nedeniyle başlangıçtaki kaplama yapısı termal spreycaplamaların karakteristik şekliyle tabakalı bir oluşum göstermektedir. Dalgalı şekilleriyle uzamış lameller 10 μm boyutunda olabilmekte ve kalınlıkları 1 μm – 3 μm arasında değişmektedir. Genel olarak lameller arasındaki bölgede çatlaklar vardır ve bir o kadar da lamelleri kesen çatlaklar mevcuttur. Elde edilen hacimsel kaplama yaklaşık % 90 teorik yoğunluğa sahiptir (Tablo 4.1).

Tablo 4.1 Başlangıçta ve sinterleme sonrası kaplamaların yoğunluğu ve faz bileşimi.

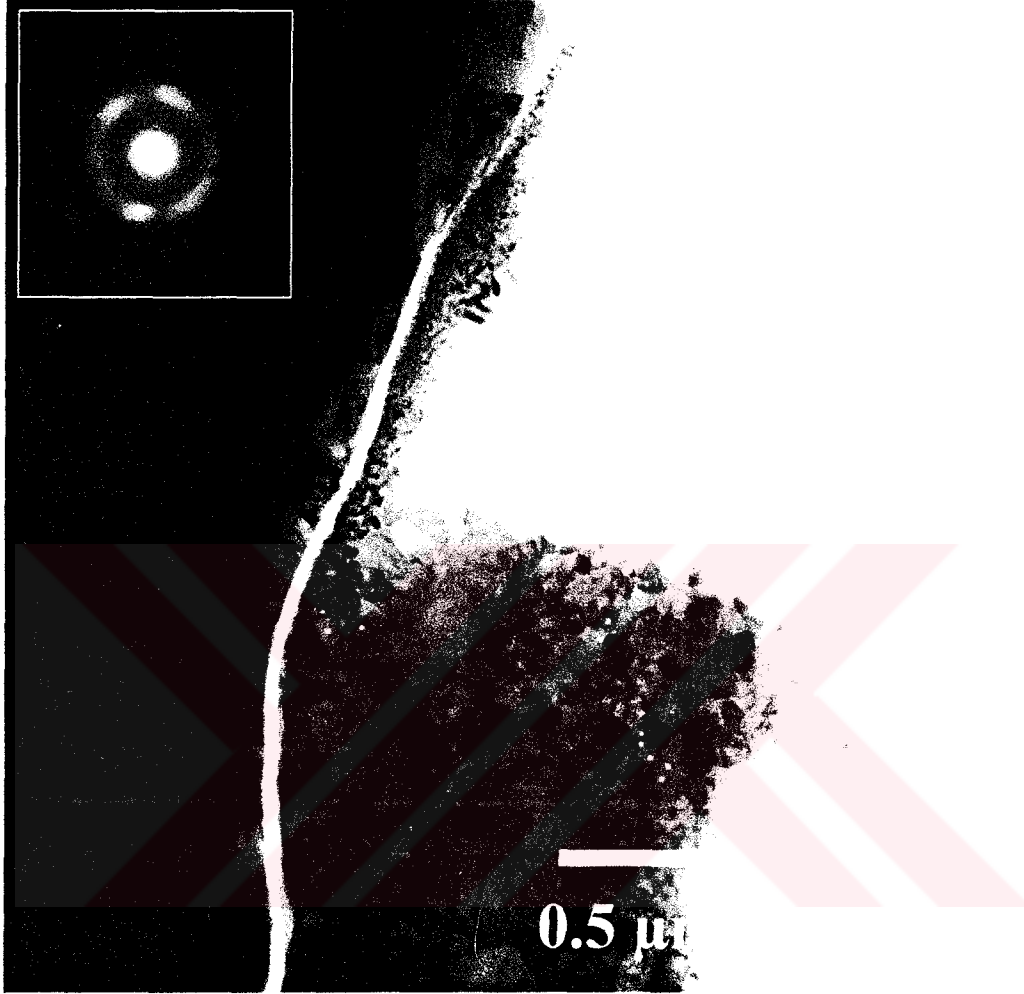
Özellikler	Başlangıç Tozu	Hacimsel Kaplama	1800°C’de Sinterleme		
			2 saat	6 saat	10 saa
Ölçülen ve teorik Yoğunluk, g/cm ³	8.20 –	7.41 %90	7.61 %93	7.68 %93.3	7.77 %95
Faz	% Hacim Oranı				
Mo ₅ Si ₃ B _x (T1)	83.00	83.00	77.50	83.00	79.00
MoB	14.50	15.60	16.50	12.40	14.50
MoSi ₂	2.50	1.40	6.00	4.60	6.50

XRD analizi, kristalin fazların öncelikle Mo₅Si₃B_x (T1) ile MoB olduğunu ve MoSi₂ miktarının ise düşük olduğunu ifade etmektedir. Kaplama kesitinin TEM ile analizi, bu fazlara ilaveten Silika ve Mo-Si-B metalik cam teşekküllerini de ortaya çıkarmıştır (Şekil 4.2). Metalik camın kalitatif kompozisyonu EELS ile



Şekil 4.1 Ağırlıkça % 83 T1, %15 MoB ve % 1.4 MoSi₂ içeren kaplamanın yığılım doğrultusuna dik SEM-SEI mikrografı.

Mikroyapıdaki farklı faz bölgeleri yarı-kantitatif EDS analizi ile tanımlanmıştır. Kaplama yapısını oluşturan lamellerin sınırlarında yığılım doğrultusuna dik ve paralel çatlaklar mevcuttur. Mikrografta en açık kontrast MoB ait faz alanlarını, hafif koyu kontrast T1 matriksi ve daha koyu kontrast ise MoSi₂ bölgelerini ifade etmektedir; en koyu faz alanları olarak Silika'yı porlardan ayırt etmek üzere yine EDS analizi kullanılmıştır.

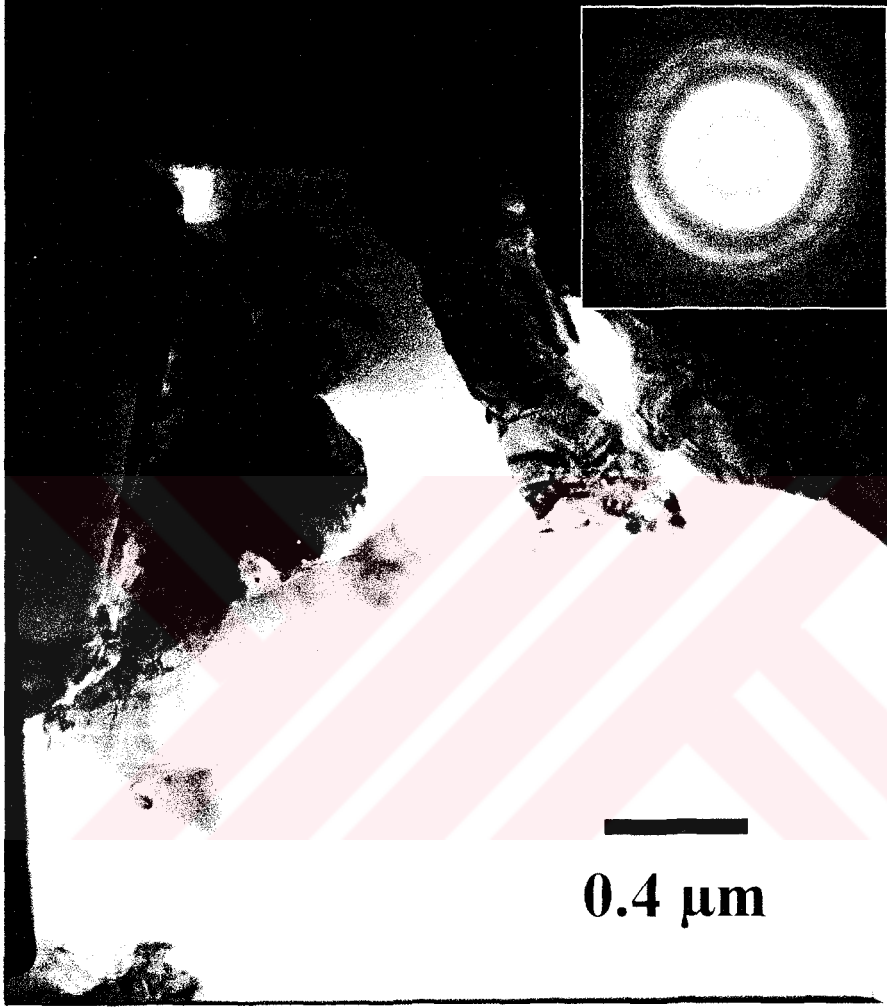


Şekil 4.2 Lameller arası sınırlarda oluşmuş amorf yapılanmayı gösteren TEM mikrografı.

belirlenmiştir. Lameller arası sınırların analizi öncelikle, Mo, Si ve B içeren fakat Oksijen içermeyen metalik camdan oluşan amorf bir malzemeden meydana geldiğini ifade etmektedir (Ek B). Literatürde plasma spray kaplama yapısına ait benzer oluşumlar gözlenmiştir [80]. Silika ise, küresel partiküller şeklinde lamellerin içersinde olduğu kadar lameler arasında da yer almaktadır (Şekil 4.3). Münferit lameller içersindeki tane boyutunun farklılık göstermesi kadar faz oranları da önemli derecede farklılık sergilemiştir. Lamellerin bir kısmı tümüyle T1'den meydana gelirken, diğer bir kısmı ise MoB ve MoSi₂ içermektedir. TEM analizi münferit lamellerin belirgin katılma süreçlerini de ortaya koymuştur (Şekil 4.4).

Bu süreçler lamel tabanından yukarıya doğru sırasıyla (i) Lameller arasında ince (~50 nm) amorf bir tabaka şeklindeki sınır, (ii) Birkaç 100 nm'lik daha kalın bir nanokristalin-faz bölgesi ve (iii) Tipik olarak MoB ve T1'in eşli büyüme bölgesidir (Şekil 4.5 - 4.6). TEM Karanlık alan görüntüsü, MoB hücrelerinin aynı oryantasyona sahip olduğunu dolayısıyla MoB'in birincil katılma faz olduğunu ifade etmektedir (Şekil 4.7). Mo₅Si₃'in ergime sıcaklığına (2180°C) nazaran MoB'in ergime sıcaklığı (2600°C) daha yüksektir (Ek C). Farklı lamellerdeki mevcut MoB'in hücresel boyutu, itici gücün (örneğin, aşırı soğuma miktarı veya kompozisyon farklılığının) bir lamelden diğerine önemli derecede değişiklik gösterdiğini ifade edecek şekilde farklıdır. Başlangıç tozunun homojen olmadığı göz önüne alındığı takdirde, bu durum beklenmeyen bir sonuç değildir. Lamellerin üst yarısına doğru yaklaştıkça, tipik olarak T1 ve intergranuler MoSi₂'den meydana gelen tanelerin boyutu 0.5–1 µm arasında değişmektedir. Münferit lamellerin içersinde 0.5 µm'lik boyuta kadar küresel Silika inklüzyonları gözlenmiştir. Fakat bu durum tüm lameller için geçerli değildir. Kimyasal kompozisyondaki bu derece büyük farklılık, ısıtma işlemleri sırasındaki itici gücün yüksek olacağını ifade etmektedir.

Hacimsel kaplama yığılmasına ait, plasma spray sürecinde yüksek hızlı ergimiş parçacıkların yassılaşmasıyla elde edilen yaklaşık 3 µm kalınlığındaki tabakalı lamelar yapının mikrografi Şekil 4.1'de verilmiştir. Bu yüksek hızlı partiküllerden yassılaşan lamellerin farklı oryantasyonlarda oldukça kaotik yapılanması, hacimsel kaplama yığılmasını oluşturmaktadır. Şekil 4.1, ardarda yığılan ergimiş partiküllerin hızla katılma yüzeylerindeki yetersiz ergimenin bir sonucu olarak, karakteristik lamelar arayüzey sergilemektedir. Bu, aynı zamanda istatistiksel olarak herbir lamelin



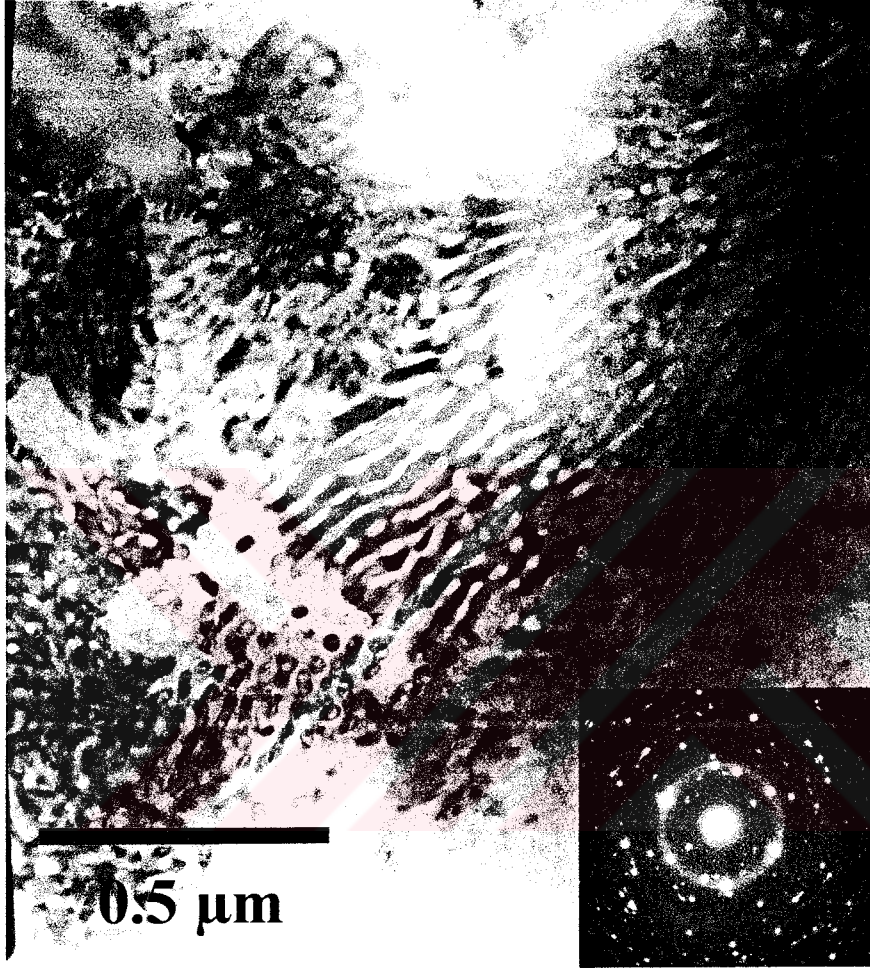
Şekil 4.3 Lameller arası sınırlarda Silika'yı gösteren TEM mikrografı.



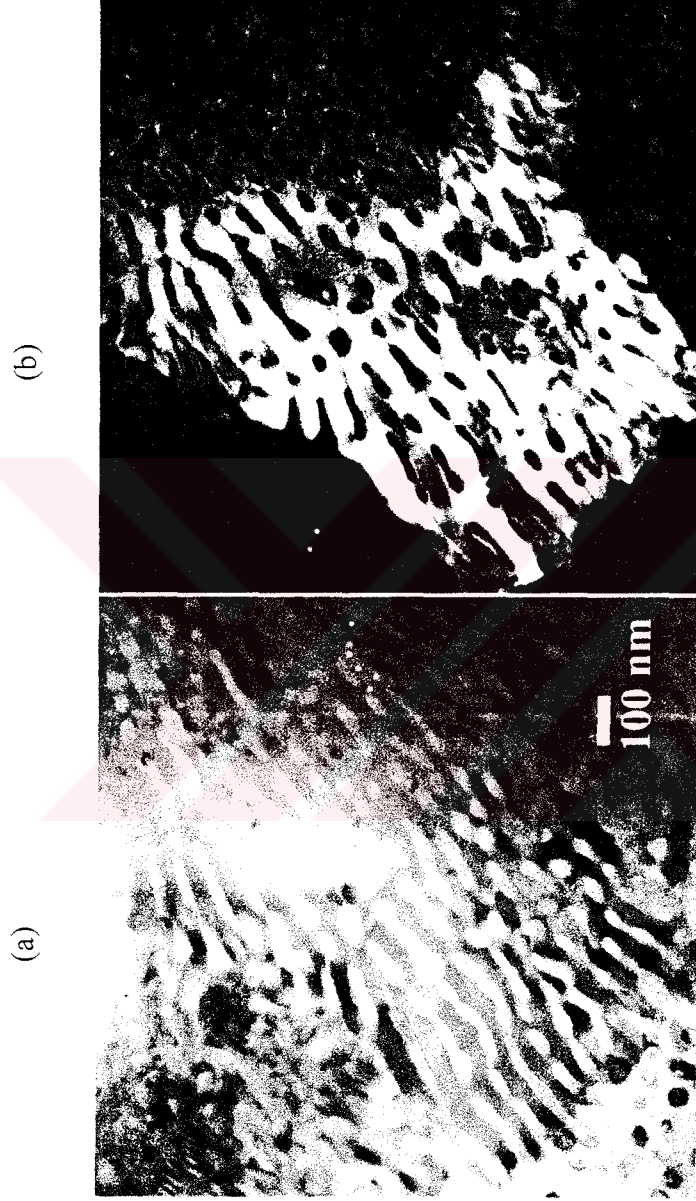
Şekil 4.4 Münferit lamellerin katılaşma sürecini sergileyen TEM mikrofrafı.



Şekil 4.5 Münferit lamelin alt sınırını gösteren TEM mikrografı.



Şekil 4.6 MoB ve T1'in eşli büyüme bölgesini gösteren TEM mikrografı.



Şekil 4.7 Eşli büyüme bölgesinin (a) aydınlık alan (b) karanlık alan TEM mikrografı.

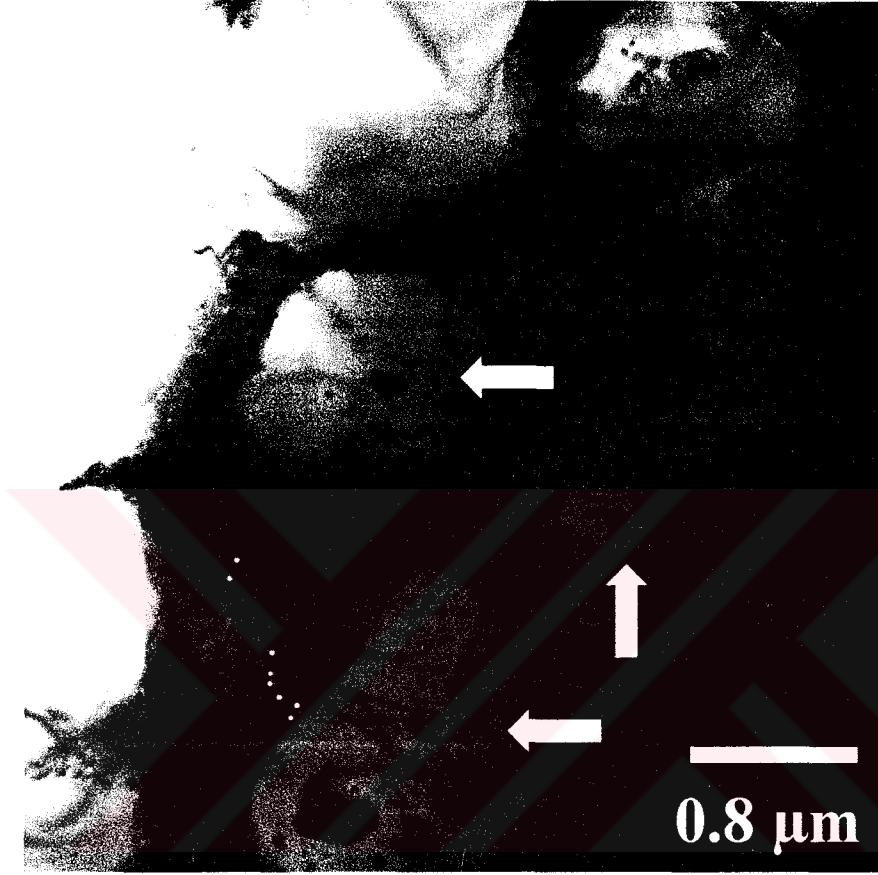
bağımsız bir şekilde katılaştığını ve katılaşmanın ise bir sonraki ardışık partikülün yığılmasından önce tamamlandığını ifade etmektedir. Bu özellikler, Osprey® Yöntemi gibi sprej atomizasyon süreçleriyle elde edilen hacimsel malzemelerde, sprej yığılma sırasında yüzeyde oluşan ince bir sıvı tabakası ve buna eşlik eden katı/sıvı bölgesi gibi özelliklerden farklıdır [21]. Sprej kaplamalarda lamellerin yığılmasıyla meydana gelen nihai oluşum, girift bir şekilde sıkı sıkıya kenetlenmiş çok sayıda lamel ve kısmen ergimiş partiküllerden ibarettir. Ek D ve Ek E, plazma sprej sürecinde oluşan kompleks üç boyutlu tuğla-duvar-örgüsü benzeri yapılanmayı ve ideal bir lamel oluşumunu göstermektedir. Bu üç boyutlu tuğla-duvar-örgüsü benzeri yapılanma, bu tür kaplamalarda çatlak ilerlemesi itibarıyla oldukça büyük önem taşımaktadır. Lamellerarası yüzeyler boyunca çatlak sapması ve çatlak dallanmasının meydana geldiği gözlenmiştir. Plazma sprej kaplama sürecinin bir sonucu olarak bu mikroyapısal özellik, kaplamanın belirlenen kırılma tokluğu değerini önemli derecede etkileyecektir.

Münferit lamelar tabakalar içersindeki mikroyapısal unsurlar olarak, partiküllerin yığılma sırasında hızlı katılaşmasından kaynaklanan, belirlenmiş (Şekil 4.5) ince eşeksenli tanelere ilaveten, lamellerin üst kısmında lamellerin büyük eksenine dik doğrultuda kolonsal taneler de gözlenmiştir (Şekil 4.8). Genel olarak, ortalama 3 µm kalınlığında bir lamelin, tane boyutu yaklaşık 1 µm mertebesindeki tanelerden meydana geldiği söylenebilir. Bu mertebedeki bir tane boyutu, her bir tane içersindeki dislokasyon yığılımlarına imkan tanıyan gerilimleri minimize ederek, plazma sprej süreciyle elde edilen kaplamaların kırılma tokluğunu arttırabilecektir.

Tane boyutunun gerilimlerin çatlak başlangıcına imkan sağlayacak kadar yeterince büyük fakat bununla birlikte çatlak ilerlemesine olanak tanıyamayacak kadar küçük seviyede olmasını sağlayacak kritik bir aralıkta bulunması, kırılma tokluğundaki artışa katkıda bulunacak bir durum arz edecektir [82]. LPPS süreciyle elde edilen ince eşeksenli tanelerin muhtemel olumsuz etkisi, yüksek sıcaklıklarda bu tanelerin zayıf sürünme mukavemeti göstermesi olasılığıdır. Plazma sprej kaplama süreciyle elde edilen Mo-esaslı silisit malzemede belirlenen diğer önemli bir nokta, tanelerin içersinde ve tane sınırlarında yer alan Molibden'ce zengin partiküllerdir (Şekil 4.9). Molibden'ce zengin bu partiküller, plazma sprej kaplama sürecinde Silisyum'un yapıdan uzaklaşmasıyla başlangıçtaki tozun kompozisyonunun Mo-Si-B üçlü denge



Şekil 4.8 Münferit lamelin üst sınırında lamelin büyük eksenine dik doğrultuda kolonsal taneleri gösteren TEM mikrografı.



Şekil 4.9 Tanelerin içersinde yeralan Molibden'ce zengin partikülleri sergileyen TEM mikrografi.

diyagramında Molibden köşesinde doğru kaydığını ortaya koymaktadır. Başlangıç tozuna oranla kaplamaların kimyasal analizi Mo:Si oranındaki artışla bu gözlemi desteklemektedir.

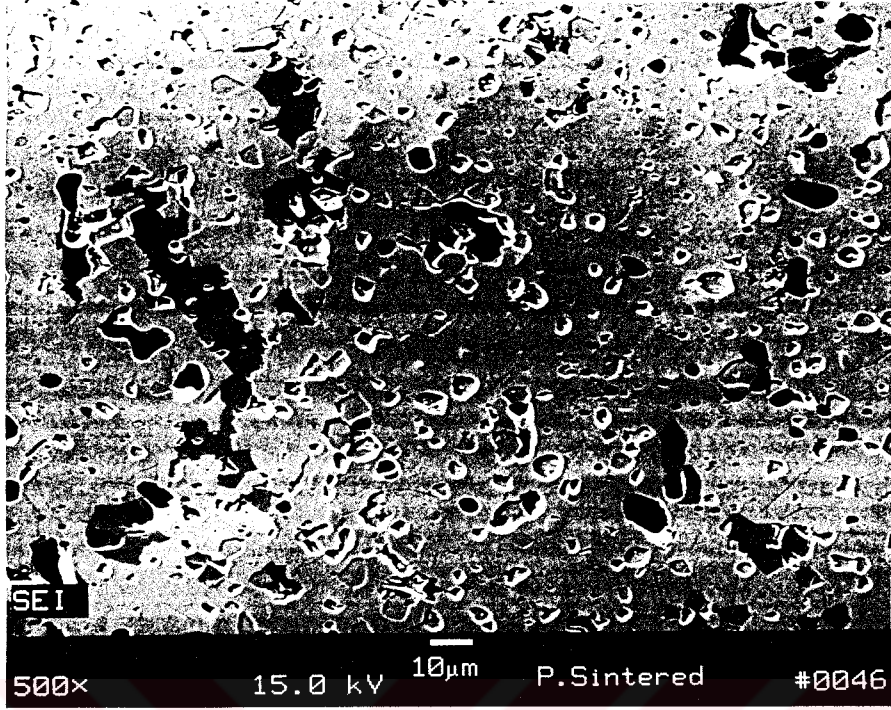
Kisly [83], yüzeyinde 100 nm kalınlığında SiO₂ tabakası bulunan ortalama 60 µm tane boyuta sahip MoSi₂ partiküllerini ele alan deneysel çalışmalarında, SiO₂ tabakasının plasma sprey sürecinde ısı etkiyle küreselleştiğini varsayarak yaptığı hesaplamalarda küreselleşen partikül çapının 8 µm mertebesinde olabileceğini, plasma hamlacından çıkıştaki yüksek hızlar (200 m/san) nedeniyle bu boyutlardaki partiküllerin püskürtme yörüngelerinden sapmalarından kaynaklanan kayıplarına ilaveten, plasma jetinin ısı etkisiyle (minimum 5.000 K) kolayca buharlaşarak ortamdan uzaklaşabileceği ifade etmiştir.

4.2 Isıl İşlem Görmüş Mikroyapılar

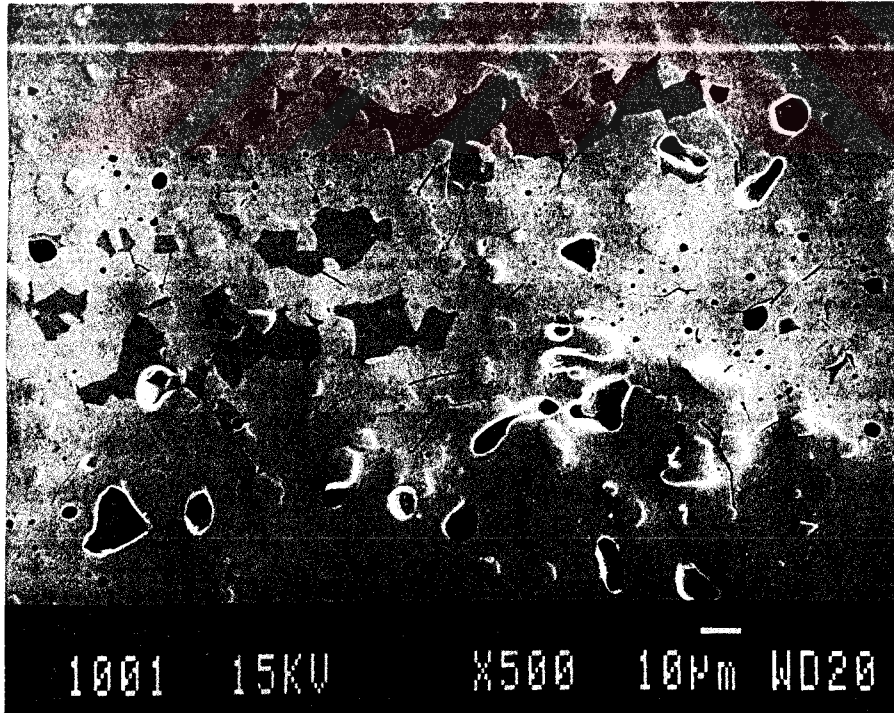
Kaplama sonrası 1800°C’de 2 , 6 ve 10 saat basınçsız sinterlenmiş mikroyapılara ait SEM mikrografları (Şekil 4.10-4.12) ısı işlem öncesi kaplama yığılması doğrultusuna dik kesit görüntülerini sergilemekte ve lameller arası sınırların tamamen kaybolduğunu açıkça ortaya koymaktadır.

Mikroyapılar yeniden kristalleşme sürecine bağlı olarak faz dağılımının geliştiğini, büyük porların tamamen yok olmamasına rağmen kütsel difüzyonun bir sonucu olarak, morfolojileri itibarıyla daha da yuvarlaklaştığını ifade etmektedir. Yapısal bu gelişmelere karşın yoğunluktaki toplam artış yaklaşık %3-5 düzeyindedir (Tablo 4.1).

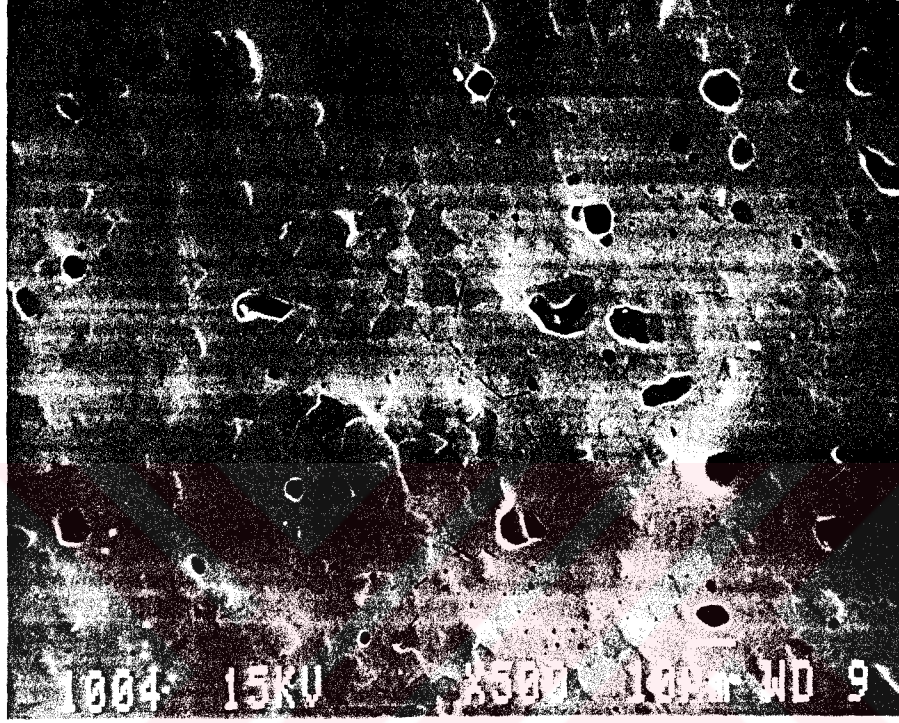
Isıl işlem görmüş yapılarda MoB, daha küçük tane boyutu (5.76 µm) ortalamasına sahip olarak T1 matrikste (ortalama 11.06 µm) oldukça iyi bir dağılım göstermiştir. Isıl işlem görmüş mikroyapılarda MoSi₂ fazı matrikse uniform olarak dağılmış şekilde değil bitişik bölgeler (paketler) şeklinde yer almaktadır. Bu, ısı işlem öncesi T1 ile MoSi₂ ikili ötektiği arasındaki yapısal homojensizliğin veya ısı işlem sıcaklığının bir sonucu olabilir. Isıl işlem öncesi yapıdaki Silika, ısı işlemler sonrası geleneksel toz metalurjik üretim süreçlerindeki benzer şekilde, üçlü tane sınırlarında yer almıştır. SEM ile gerçekleştirilen mikroyapısal incelemelerde Silika cepleri, porlardan ayırtetmek üzere EDS analizine yer verilmiş, mikroyapılarındaki



Şekil 4.10 % 77.5 T1, %16.5 MoB ve % 6 MoSi₂ içeren kaplamanın 1800°C’de 2 saat basınçsız sinterlenmiş mikroyapıya ait SEM-SEI mikrografi.



Şekil 4.11 % 83. T1, %12.4 MoB ve % 4.6 MoSi₂ içeren kaplamanın 1800°C’de 6 saat basınçsız sinterlenmiş mikroyapıya ait SEM-SEI mikrografi.



Şekil 4.12 % 79. T1, %14.5 MoB ve % 6.5 MoSi₂ içeren kaplamanın 1800°C’de 10 saat basınçsız sinterlenmiş mikroyapıya ait SEM-SEI mikrografı.

Mikroyapıdaki farklı faz bölgeleri yarı-kantitatif EDS analizi ile tanımlanmıştır. Lameller arası sınırların kaybolmasıyla başlangıç kaplama yapısı değişmiştir; faz dağılımı gelişmiş, porlar morfolojileri itibariyle daha da yuvarlaklaşmıştır. Mikrografta en açık kontrast MoB ait faz alanlarını, hafif koyu kontrast T1 matriksi ve daha koyu kontrast ise MoSi₂ bölgelerini ifade etmektedir; en koyu faz alanları olarak Silika’yı porlardan ayırt etmek üzere yine EDS analizi kullanılmıştır.

farklı faz bölgeleri bu alanlardan belirlenen yarı-kantitatif EDS değerleri ile tanımlanmıştır.(Şekil 4.13-4.16). AES ile belirlenmiş kimyasal analiz değerlerine oranla, kristalin fazların “Rietveld Refinement” ile belirlenmiş ağırlık oranları ele alınarak hesaplanan elementel kompozisyon değerleri, Si miktarının elementel olarak düşük oranda belirlendiğini ortaya koymaktadır (Tablo 4.2).

Tablo 4.2 Isıl işlem görmüş numunelerin karşılaştırmalı kimyasal analizi.

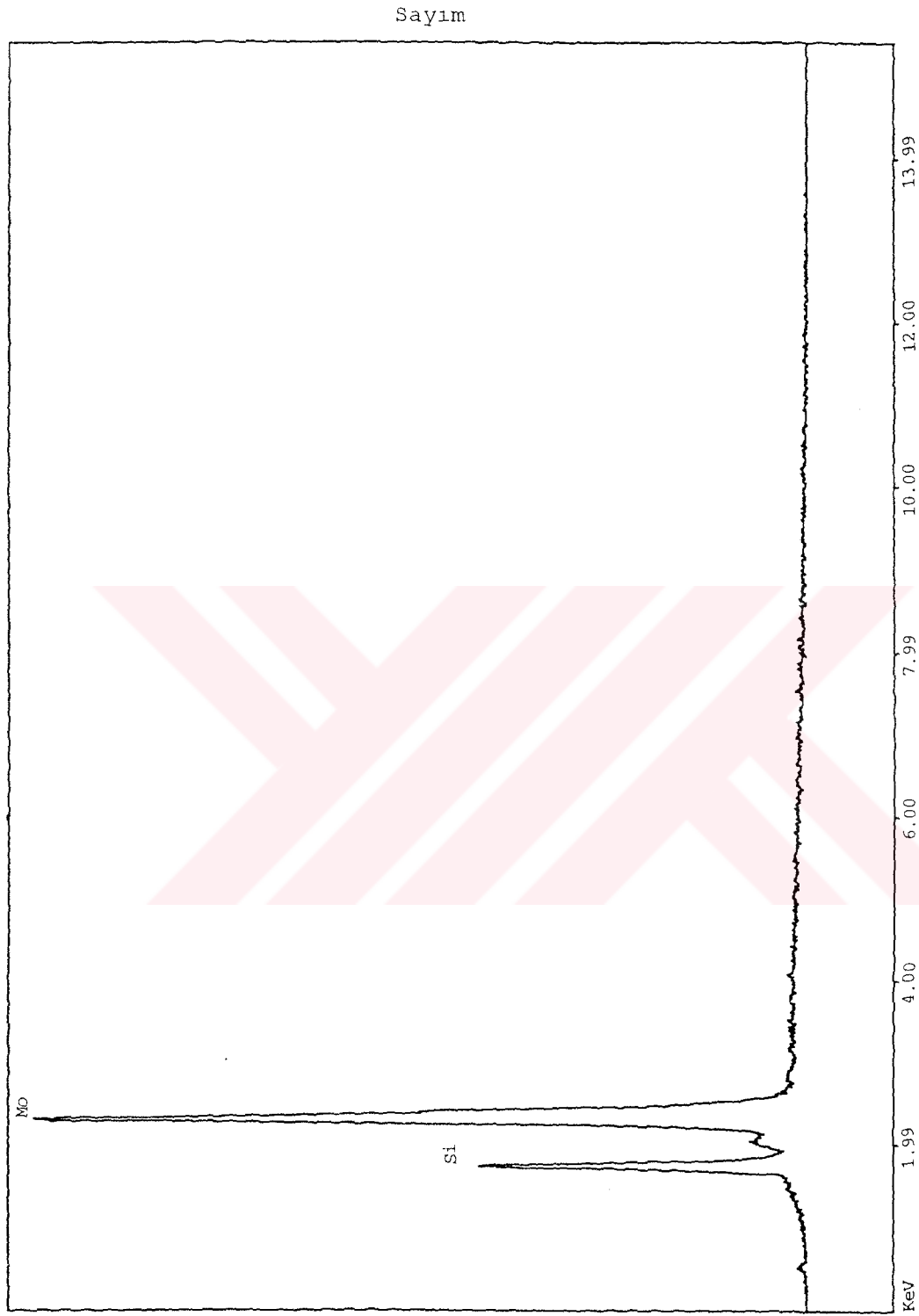
Element Ağırlıkça %	1800°C’de Sinterleme					
	2 saat		6 saat		10 saat	
	AES	XRD	AES	XRD	AES	XRD
Mo	82.81	84.82	84.74	85.13	85.28	84.7
Si	15.33	13.52	13.59	13.22	13.09	13.72
B	1.86	1.66	1.67	1.65	1.63	1.58

Değerlerdeki farklılık, kompozisyonların elementel olarak ele alındığı AES ve kristalin fazlar şeklinde değerlendirildiği XRD tekniklerinden kaynaklanmaktadır. Mikroyapılardaki amorf fazların yanısıra kristalin fazların hacimsel dağılımının % 3~5’in altında olması, XRD tekniğinin duyarlılık limitleri dışındadır [84]. Bununla birlikte, elementel kompozisyonlardaki farklılık mikroyapıdaki amorf fazların bir ifadesi olacaktır.

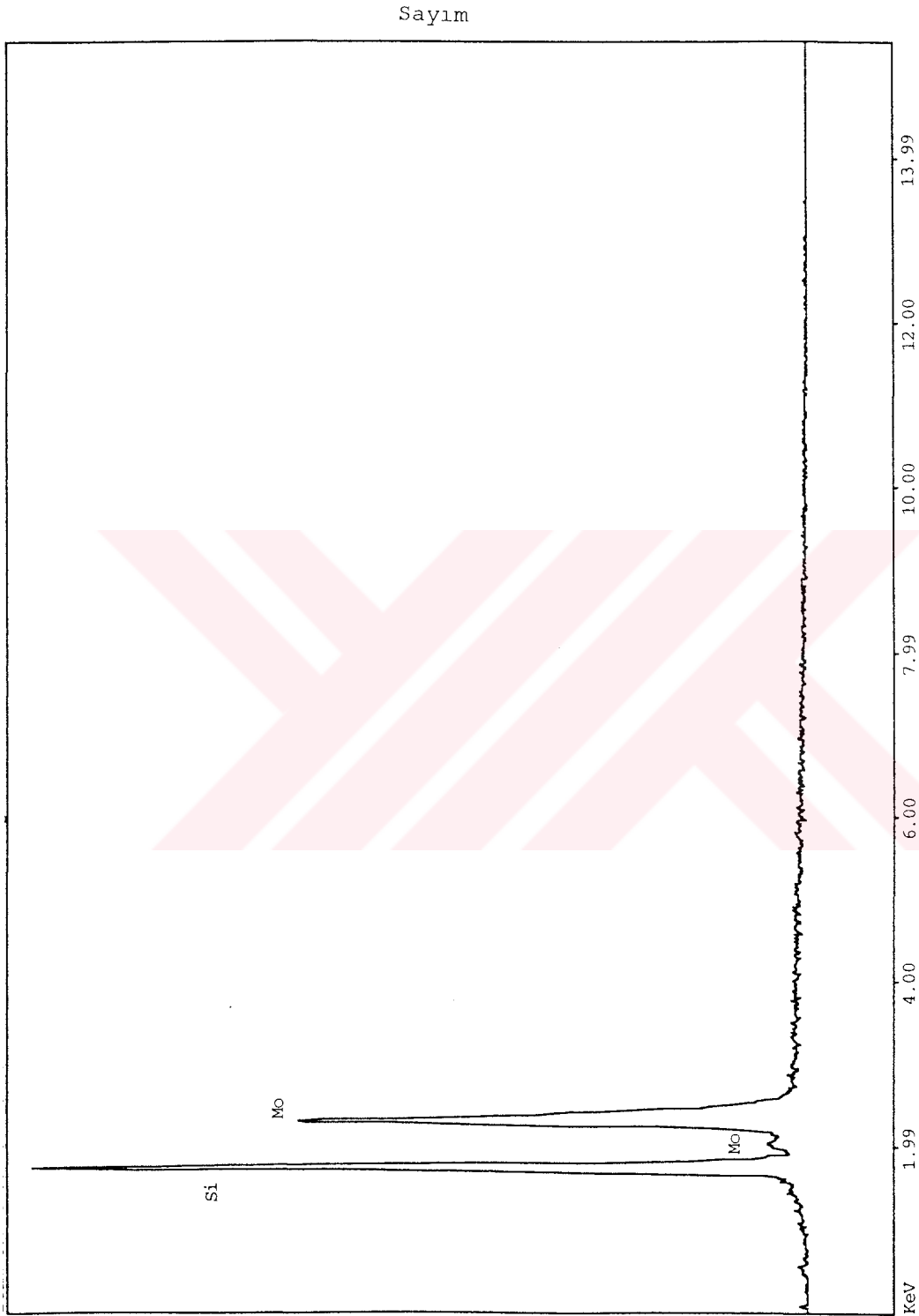
Tablo 4.3 Isıl işlem sürecine bağlı olarak ortalama tane boyutu.

1800°C’de Sinterleme	Tane Boyutu µm
2 saat	11.65
6 saat	11.00
10 saat	10.70

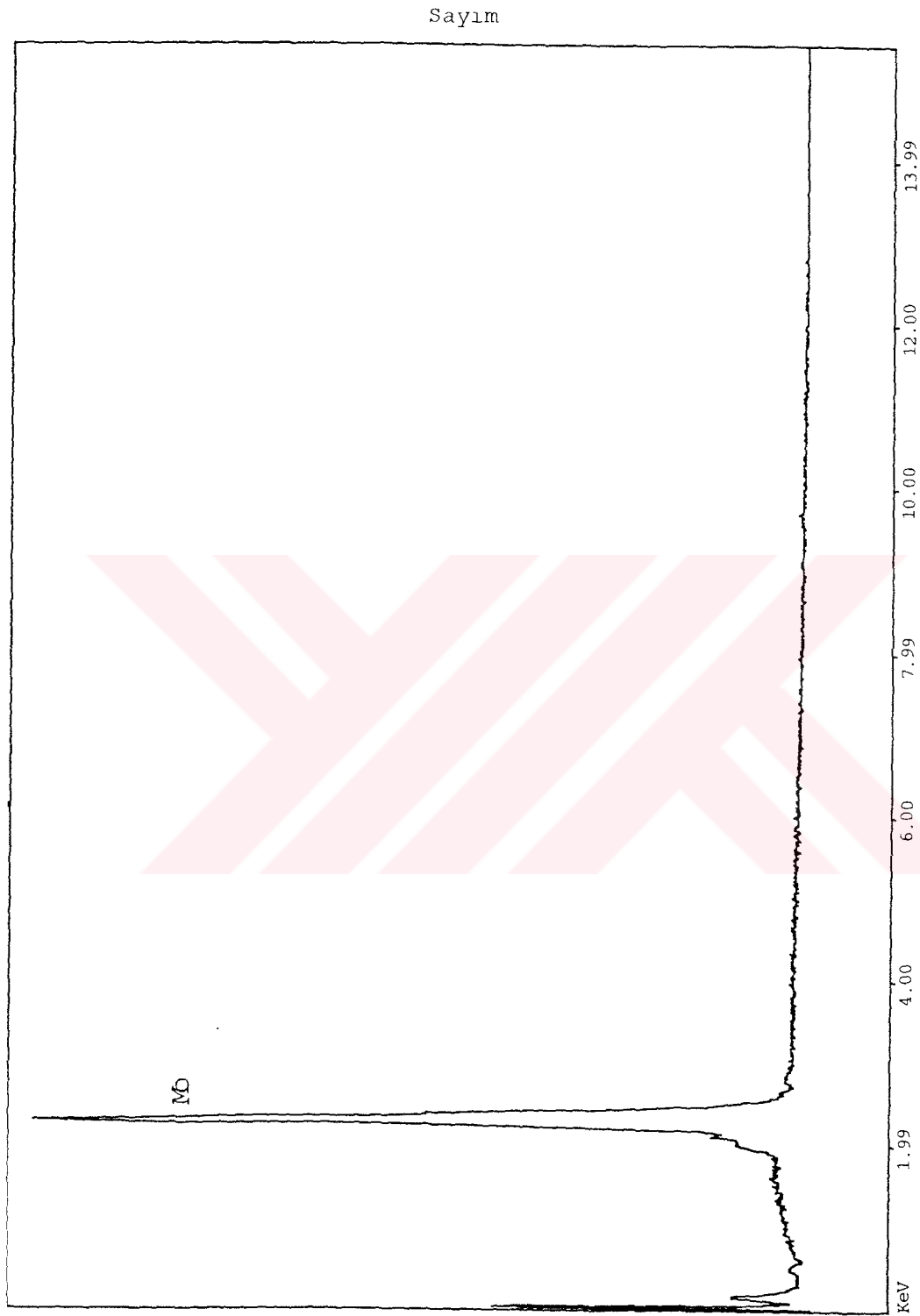
Görüntü analiz tekniğiyle mikrograflar üzerinde yapılan incelemeler sinterleme süresiyle birlikte numunelerin toplam ortalama tane boyutunun azaldığını ifade etmektedir. Toz metalurjik üretim süreçlerinde dahili bir problem olan camsı fazın, tane büyümesini durdurucu etkisinin olabileceği ifade edilmiştir [85,]. Mitchell ve



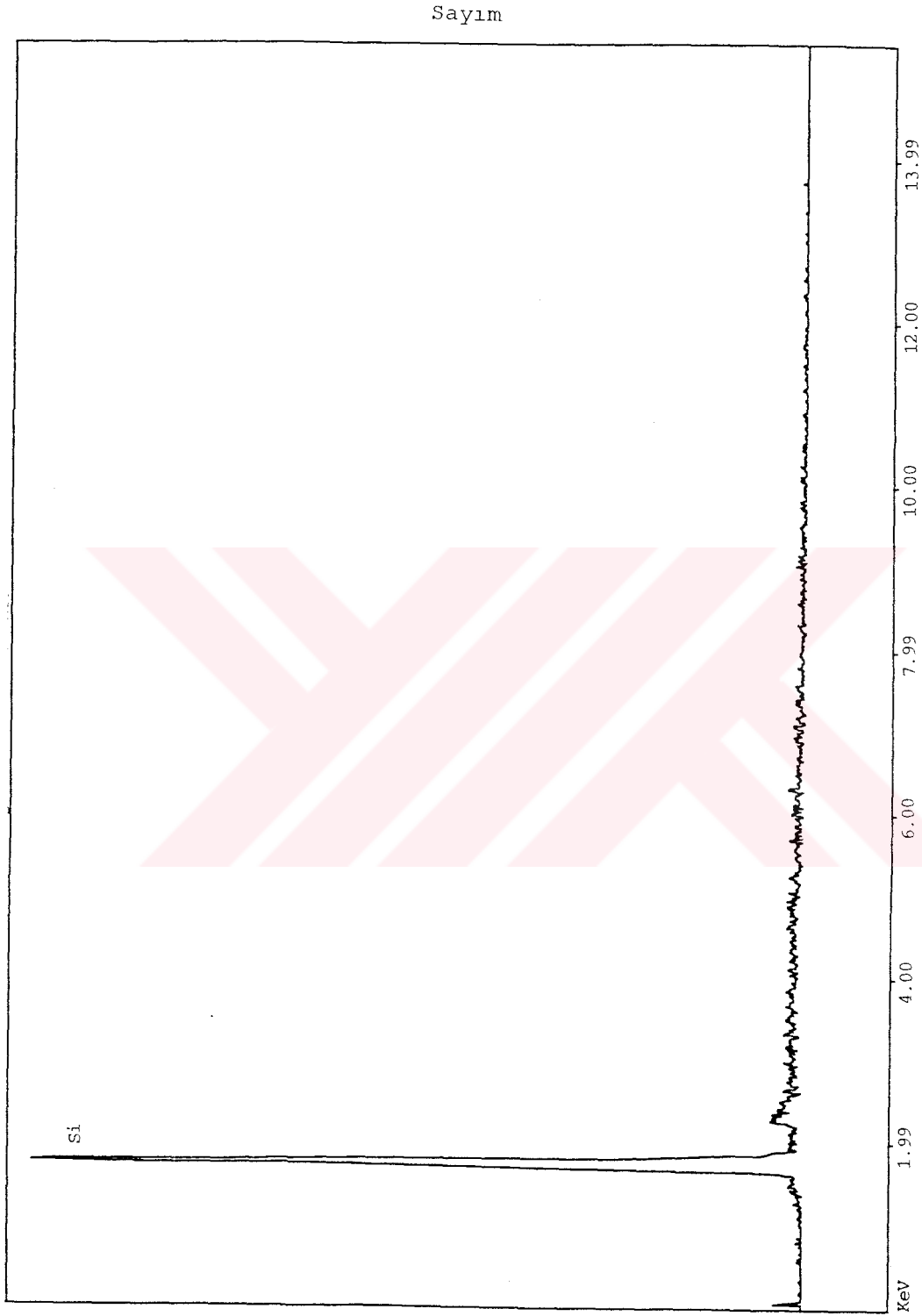
Şekil 4.13 Farklı faz bölgelerini tanımlamak üzere ısıtım işlem sonrası örnek bir mikroyapıdan elde edilmiş T1'e ait karakteristik EDS paterni.



Şekil 4.14 Farklı faz bölgelerini tanımlamak üzere ısıt işlem sonrası örnek bir mikroyapıdan elde edilmiş MoSi_2 'e ait karakteristik EDS paterni.



Şekil 4.15 Farklı faz bölgelerini tanımlamak üzere ısıtılma sonrası örnek bir mikroyapıdan elde edilmiş MoB'e ait karakteristik EDS paterni.



Şekil 4.16 Farklı faz bölgelerini tanımlamak üzere ısıtım işlemi sonrası örnek bir mikroyapıdan elde edilmiş Si'e ait karakteristik EDS paterni.

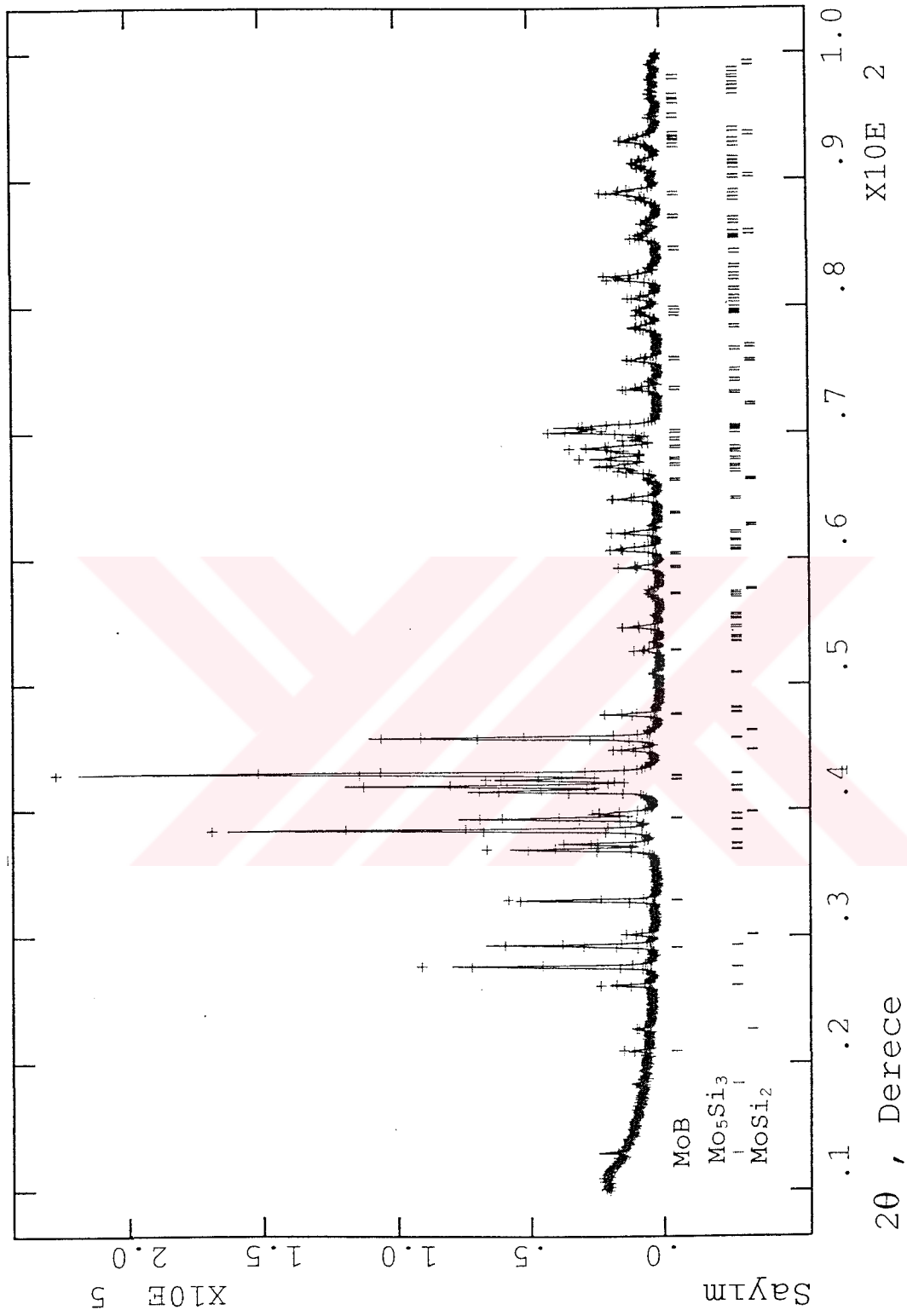
arkadaşları [86], sıcak preslenmiş MoSi_2 'de tane sınırlarında üçlü kesişim noktalarında SiO_2 partiküllerini belirlemişler, SiO_2 'nin tane sınırlarını ıslatmadığını, yüksek sıcaklıklarda amorf fazın tane sınırlarına nüfuz ederek dayanımı azaltabileceğini ifade etmişlerdir. SiO_2 teşekkülü, aynı zamanda matrikste MoSi_2 'in lokalize olduğu bölgelerin Silisyum'ca fakirleşmesine neden olarak metalce zengin Mo_5Si_3 ve Mo_3Si oluşumu ile çok fazlı bir mikroyapı sağlar; Bu, fazlar arasındaki termal genleşme uyumsuzluğundan kaynaklanan gerilimlerin ortaya çıkmasına neden olur. Isıl işlem görmüş mikroyapılar mikroçatlakların mevcut olduğunu, XRD analizleri (Şekil 4.17-4.19) ise bünyelerinde Mo_3Si 'in bulunmadığını göstermektedir. Bu çatlaklar muhtemelen tetragonal T1'in 'a' ve 'c' doğrultularındaki termal genleşme anizotropisinden kaynaklanmaktadır (Ek F). Los Alamos National Laboratory (USA)'daki çalışmalarda tek kristal T1'in 'a' ve 'c' eksenleri doğrultusunda yüksek derecede termal genleşme anizotropisi sergilediğini belirlenmiştir [87].

XRD ve elektron mikroskoplarıyla yapılan analizlerde mikroyapılarda MoO_3 'e rastlanmamıştır. Bu başlangıçta mevcut olması halinde ise buharlaşarak yapıdan ilk önce uzaklaşacak unsurdur.

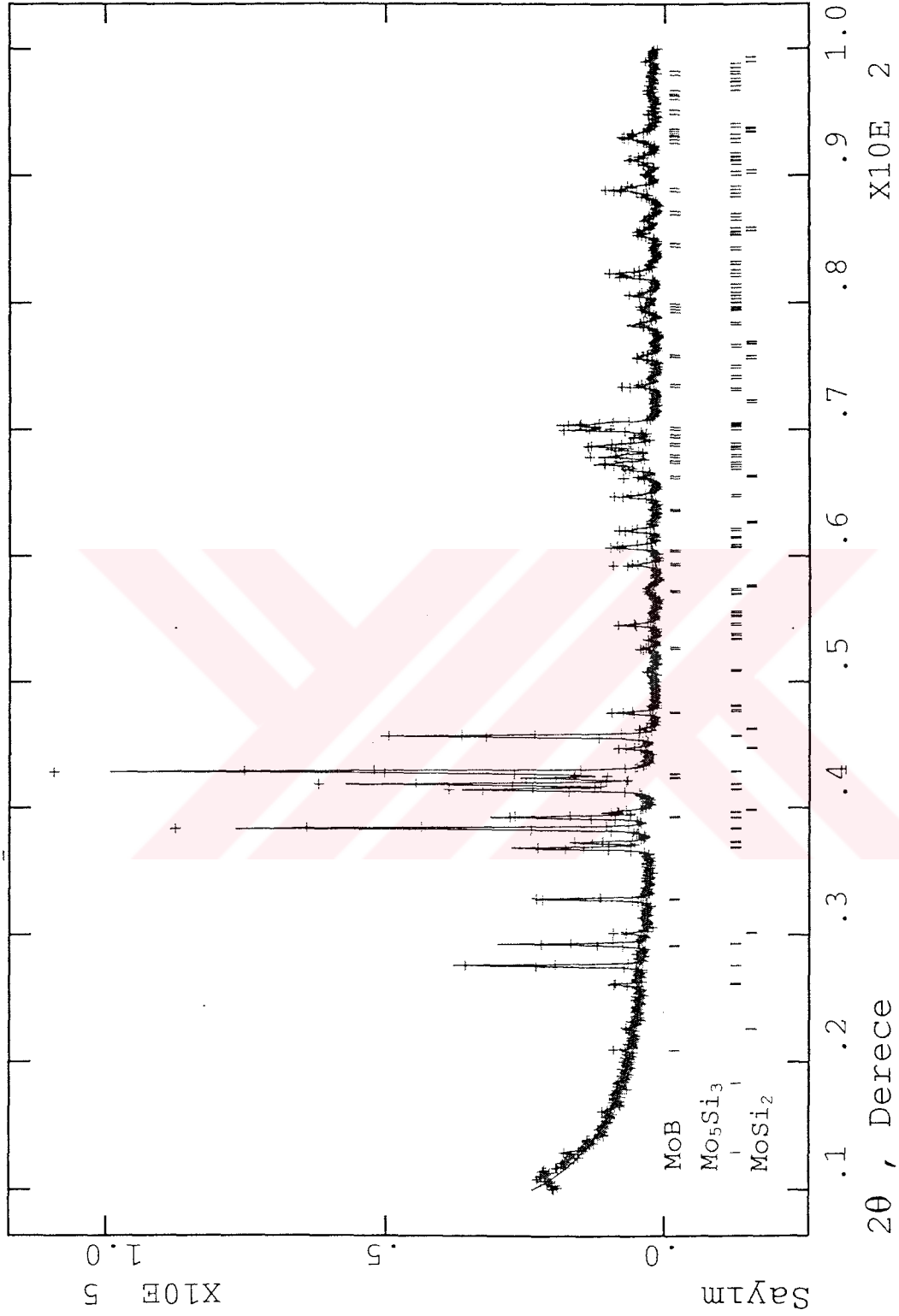
4.3 Mekanik Özellikler

4.3.1 Sertlik

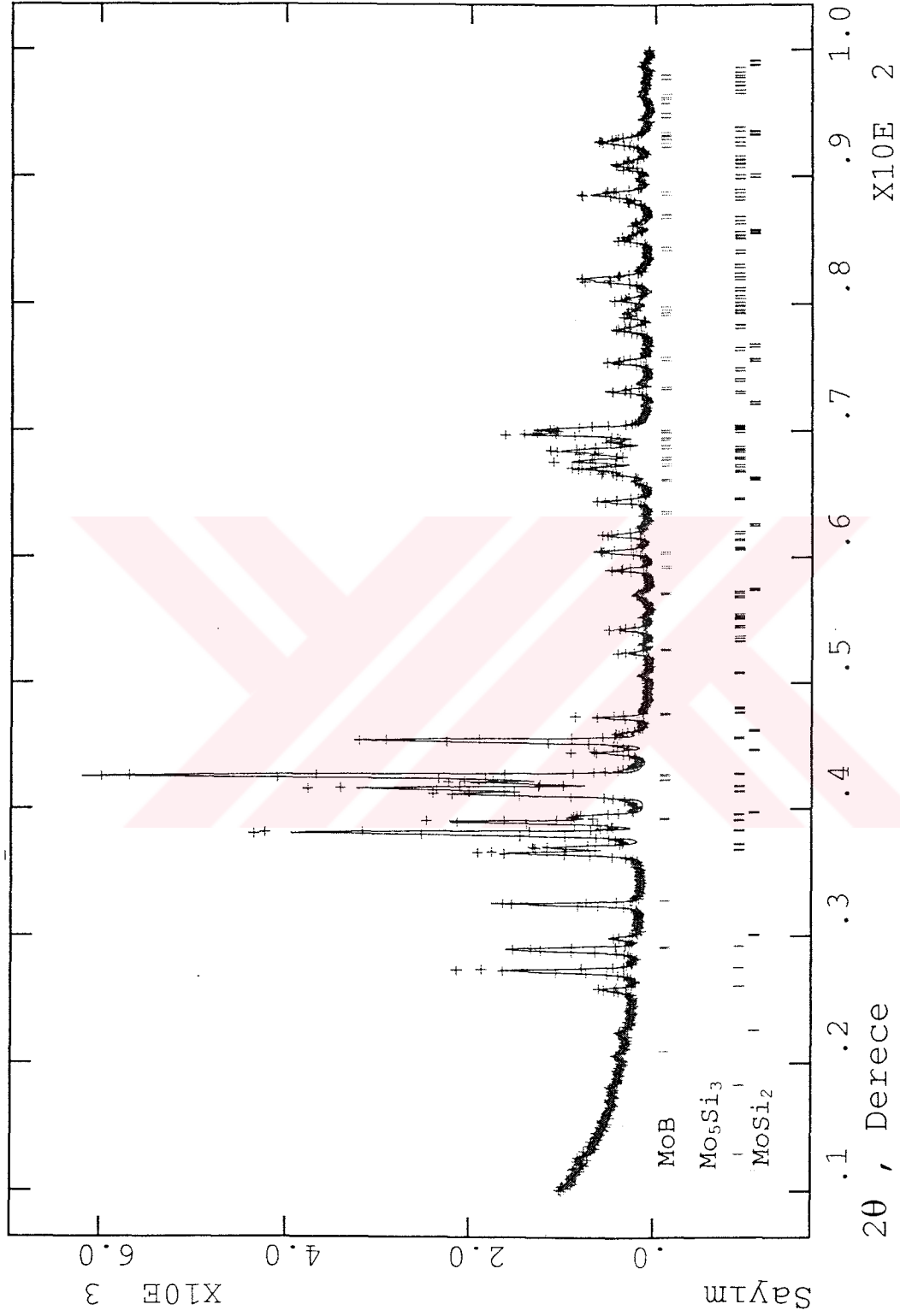
Isıl işlem öncesi ve sonrasında, başlangıçtaki kaplama yığılma doğrultusuna dik ve paralel kesitlerde, uygulanmış indentasyon izleri Şekil 4.20-4.27'de sergilenmiştir. Hacimsel kaplamalarda ısıl işlemlerin çatlak ilerleme davranışı üzerine etkisini belirlemek amacıyla, Vickers piramit batıcı uç'un köşegenlerinden bir tanesi kaplama yığılma doğrultusuna dik kesitlerde lamelar sınırlara paralel şekilde konumlandırılarak, çatlakların tercihli bir şekilde bu bölgelerden başlaması sağlanmıştır. Batıcı uç köşegenlerinin oldukça yüksek lokal gerilimler uygulaması nedeniyle zayıf bağlanmış bölgelerin delamine olması beklenir. Beklentiler doğrultusunda lamelar sınırlar ayrılmış ve her iki köşegenin uçlarından tercihli olarak lamel sınırlarında ilerleyen paralel çatlaklar oluşmuştur. Diğer taraftan, ısıl işlem görmüş mikroyapılar tamamıyla farklı çatlak paternleri sergilemişlerdir.



Şekil 4.17 1800°C’de 2 saat basınçsız sinterlenmiş mikroyapıya ait kristalin fazların kantitatif olarak belirlendiği XRD paterni.



Şekil 4.18 1800°C’de 6 saat basınçsız sinterlenmiş mikroyapıya ait kristalin fazların kantitatif olarak belirlendiği XRD paterni.

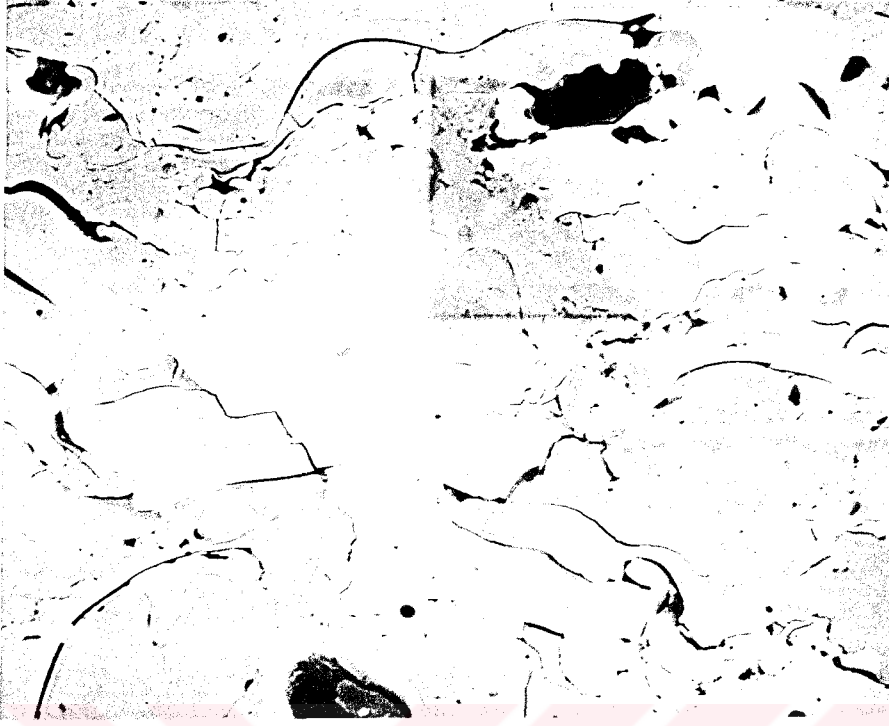


Şekil 4.19 1800°C'de 10 saat basınçsız sinterlenmiş mikroyapıya ait kristalin fazların kantitatif olarak belirlendiği XRD paterni.

Şekil 4.21-4.23 ve Şekil 4.25-4.27, çatlakların herhangi bir tercihli yönlenme göstermeksizin, batıcı uç köşegenlerine yakın yüksek gerilim alanlarından başladığını ortaya koymaktadır. Genellikle bu tür çatlak paternleri, çatlak başlangıcı ve ilerlemesinin mikroyapısal özelliklerden ziyade uygulanan yükler tarafından harici olarak belirlendiği izotropik malzemelerde gözlemlenir. Tüm indentasyonlarda aynı sabit yük uygulanmış olmasına rağmen, ısıt işlemler öncesine oranla ısıt işlemler sonrası mikroyapılardaki indentasyon izlerinde görülen küçülme sertlik değerlerindeki önemli oranlarda artışı da ifade etmektedir.

Başlangıç kaplama yığılım doğrultusuna dik ve paralel olarak gerçekleştirilen indentasyon sonucu elde edilen sertlik değerleri Şekil 4.28’de verilmiştir. Değerlerdeki dağılım göz önüne alındığında sertliğin kaplama doğrultusuna çok fazla bir bağımlılık göstermediği ifade edilebilir. Isıt işlem öncesi hacimsel kaplamaların ortalama sertliği 8.5 GPa düzeyindedir. 2 saatlik ısıt işlem sonrası ortalama sertlik değerinde gözlenen artış yaklaşık %50 seviyesinde olup 12.5 GPa değerine ulaşmaktadır. Bununla birlikte, ısıt işlem süresindeki artış, her iki doğrultudaki sertlik değerlerini fazlaca etkilememektedir. Belirlenen bu sertlik değerleri, literatürde ark döküm katkısız-Mo₅Si₃, Boron katkılı Mo₅Si₃ ve Karbon katkılı Mo₅Si₃ için elde edilen sertlik sınırları içersinde yer almaktadır [33, 35, 88].

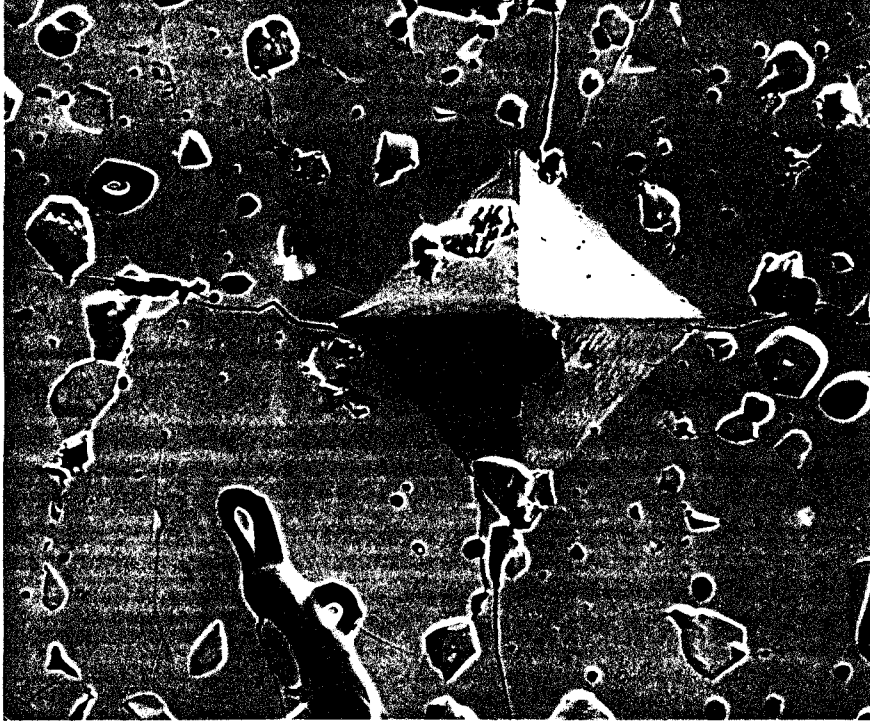
Sertliğin başlangıçta hızla yükselmesinin nedeninin, yeniden kristalleşme ve mikroyapıda amorf fazın bulunması sonucu mikroçatlakların kapanması olduğuna inanılmaktadır. Başlangıç kaplamalarının yığılım doğrultusuna dik ve paralel mikroyapıları farklı olmasına rağmen sertlik değerlerindeki uyumluluk, uygulanan yük seviyesine bağlanabilir. Yük seviyesinin yüksek olması durumunda indentasyon alanının ve dolayısıyla buna bağlı olarak mikroyapısal homojensizliklerin örneklenmesinin artması neticesinde farklı doğrultulardaki bu sertlik değerlerinin yakınsaması beklenen bir sonuçtur; yük seviyesi ne kadar yüksek ise test hacmi o derece fazla ve malzemenin mikroyapısal heterojenliğinin data dağılımı üzerine etkisinin az olması nedeniyle de data dağılımı o derece daha az olacaktır [62,89]. Bu çalışmalarda kullanılan 9.8 N’luk yük seviyesinin lokal anizotropiden fazla etkilenmeksizin hacimsel özellikleri ifade edecek sertlik değerlerinin elde edilmesinde yeterli olduğu söylenebilir.



Şekil 4.20 Isıl işlem öncesi kaplamanın yığılım doğrultusuna dik kesitte indentasyon izini gösteren SEM-SEI mikrofrafı.



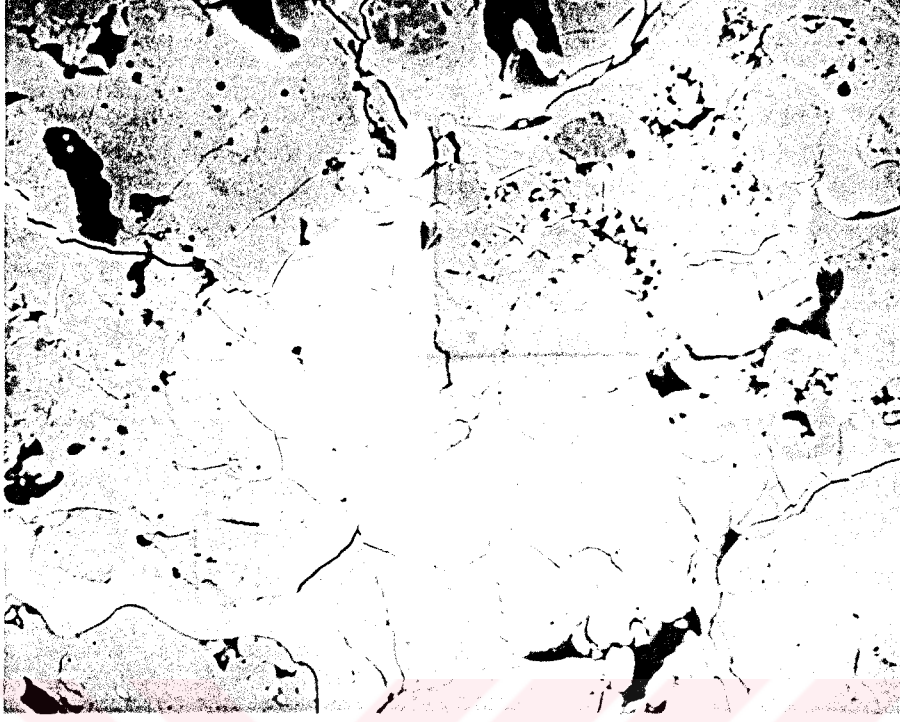
Şekil 4.21 1800°C'de 2 saat basınçsız sinterlenmiş mikroyapıya ait başlangıçtaki kaplama yığılım doğrultusuna dik kesitte indentasyon izini gösteren SEM-SEI mikrofrafı.



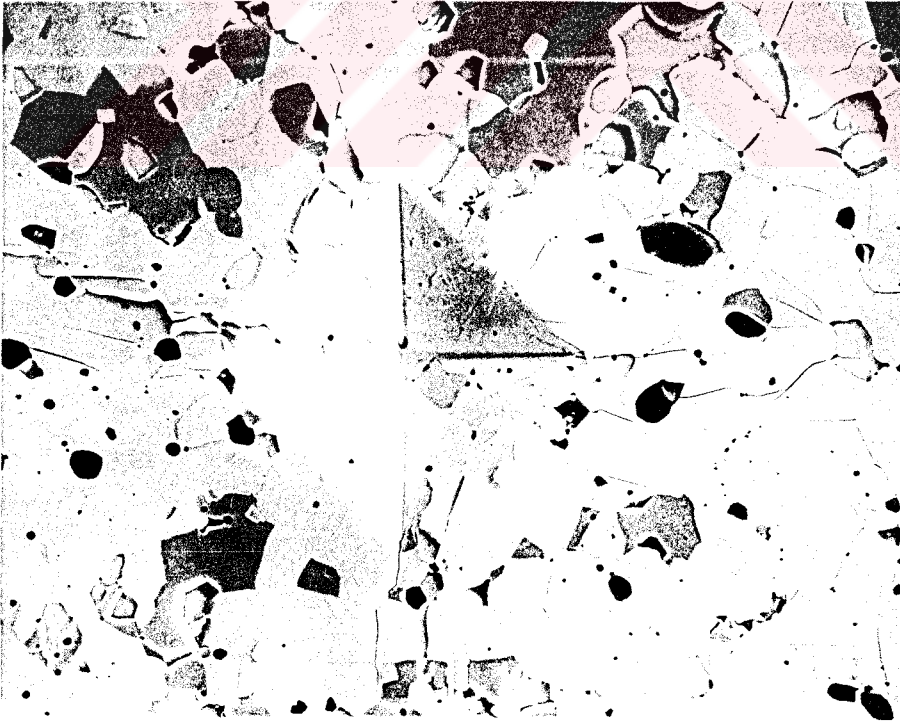
Şekil 4.22 1800°C’de 6 saat basınçsız sinterlenmiş mikroyapıya ait başlangıçtaki kaplama yığılım doğrultusuna dik kesitte indentasyon izini gösteren SEM-SEI mikrografi.



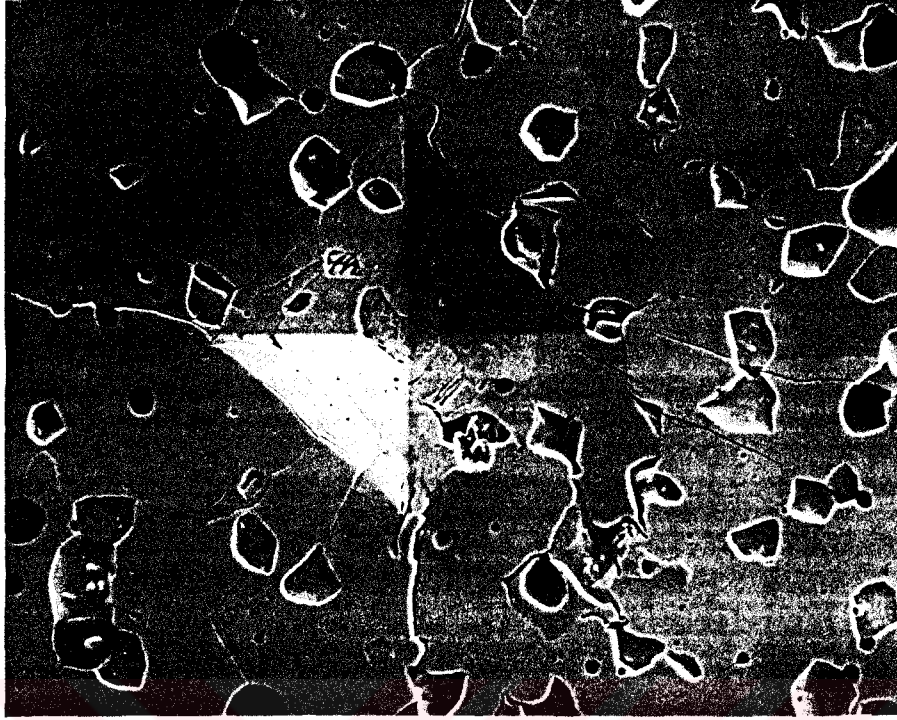
Şekil 4.23 1800°C’de 10 saat basınçsız sinterlenmiş mikroyapıya ait başlangıçtaki kaplama yığılım doğrultusuna dik kesitte indentasyon izini gösteren SEM-SEI mikrografi.



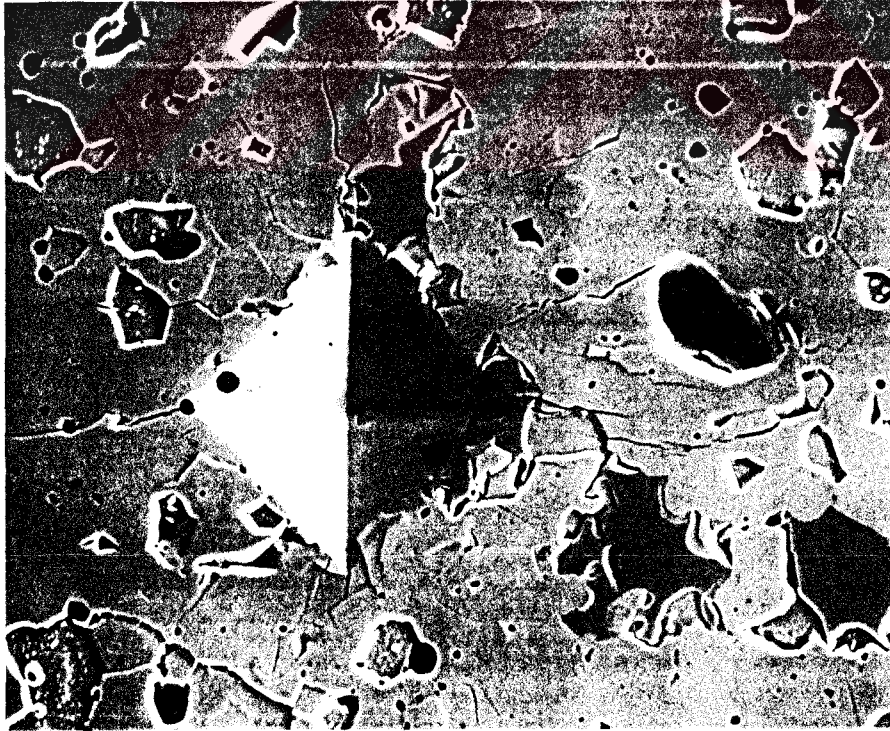
Şekil 4.24 Isıl işlem öncesi kaplamanın yığılım doğrultusuna paralel kesitte indentasyon izini gösteren SEM-SEI mikrografi.



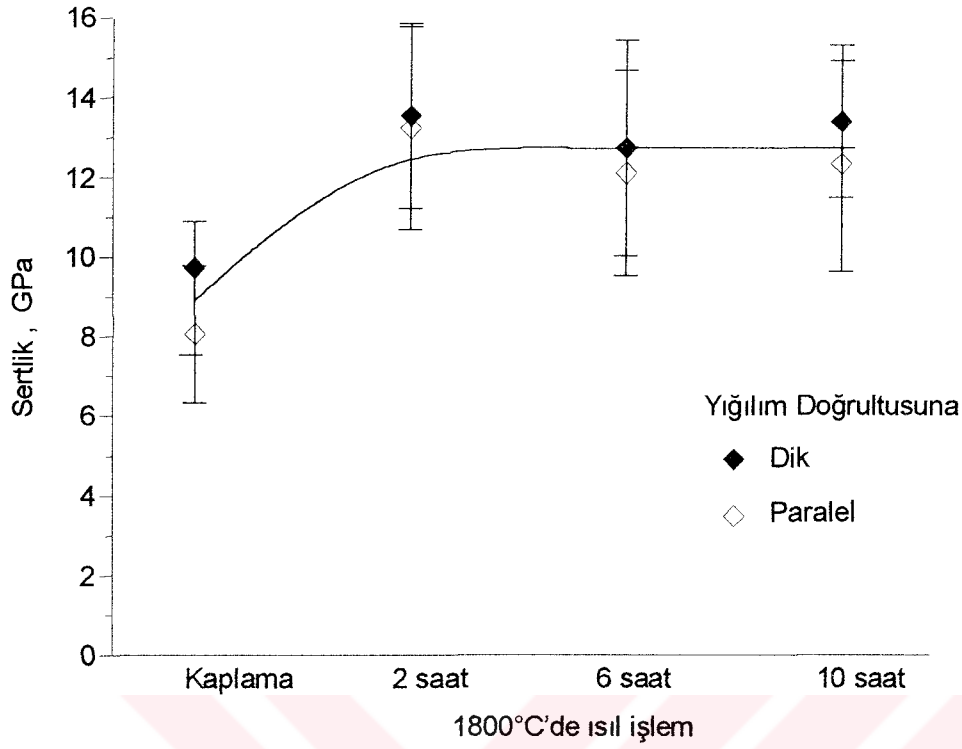
Şekil 4.25 1800°C'de 2 saat basınçsız sinterlenmiş mikroyapıya ait başlangıçtaki kaplama yığılım doğrultusuna paralel kesitte indentasyon izini gösteren SEM-SEI mikrografi.



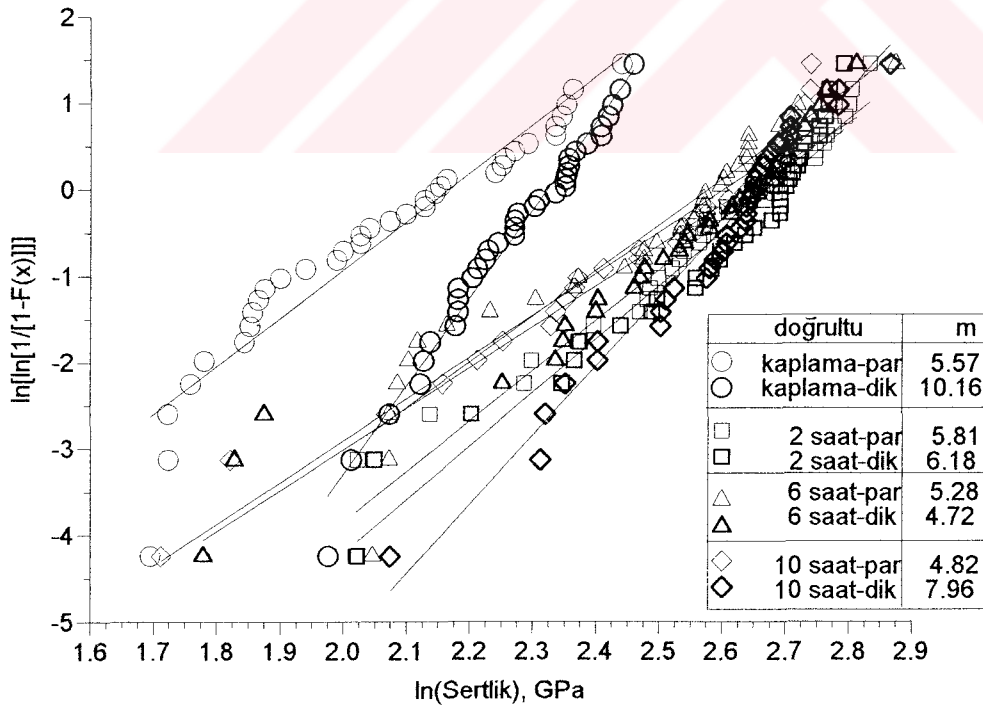
Şekil 4.26 1800°C’de 6 saat basınçsız sinterlenmiş mikroyapıya ait başlangıçtaki kaplama yığılım doğrultusuna paralel kesitte indentasyon izini gösteren SEM-SEI mikrografi.



Şekil 4.27 1800°C’de 10 saat basınçsız sinterlenmiş mikroyapıya ait başlangıçtaki kaplama yığılım doğrultusuna paralel kesitte indentasyon izini gösteren SEM-SEI mikrografi.



Şekil 4.28 Isıl işlem öncesi ve sonrası hacimsel kaplamalarda sertlik değişimi.



Şekil 4.29 Isıl işlemler öncesi ve sonrası hacimsel kaplamaların sertlik değişiminin Weibull grafiği.

İstatistiksel olarak kaplamaların ısıtıl işlem öncesi ve sonrası anizotropik sertlik değerlerinin dağılımı Şekil 4.29’de ifade edilmiştir. Weibull modülleri, kaplamanın anizotropik özelliklerindeki değişimleri sadece elde edilen sertlik değerlerinin karşılaştırılmasıyla yakınsamasını değil aynı zamanda bu değişimlerin mertebesini de ortaya koymaktadır. Isıl işlem öncesine göre kaplamaların farklı doğrultulara ait Weibull modülü değerleri hasar olasılığının yöne bağımlılığının azaldığını ifade edecek şekilde birbirine yakındır.

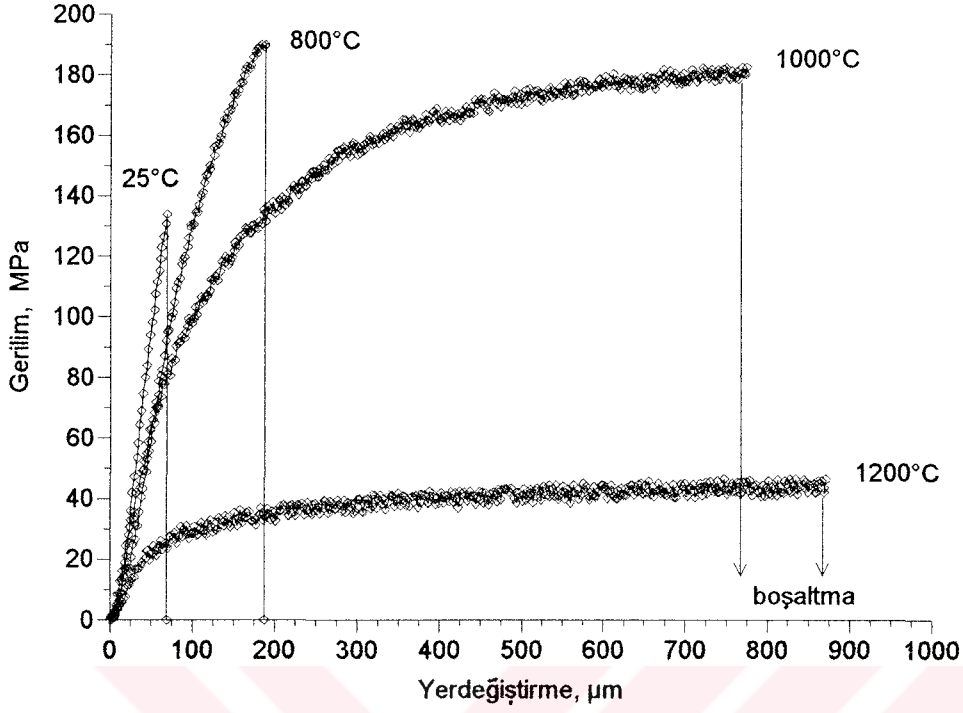
İndentasyon sonuçları başlangıç mikroyapısının yöne bağımlılık gösterdiğini ortaya koymaktadır. Isıl işlem sonrası, yeniden kristalleşme ve lokal sinterlenmenin bir neticesi olarak yapısal homojenizasyon sonucunda indentasyon çatlak paternleri simetrik hale gelmiş ve ısıtıl işlem süresinin artmasıyla sertlikteki değişimler bir plato bölgesi vermiştir. Bütün olarak ele alındığında sertlik, yöne çok az bir bağımlılık göstermiştir.

Sonuçlar nisbeten yoğun malzemelerin plazma spreyl kaplama tekniği ile elde edilebileceğini ve başlangıçtaki anizotropinin basınçsız sinterleme ile giderilebileceğini ortaya koymaktadır.

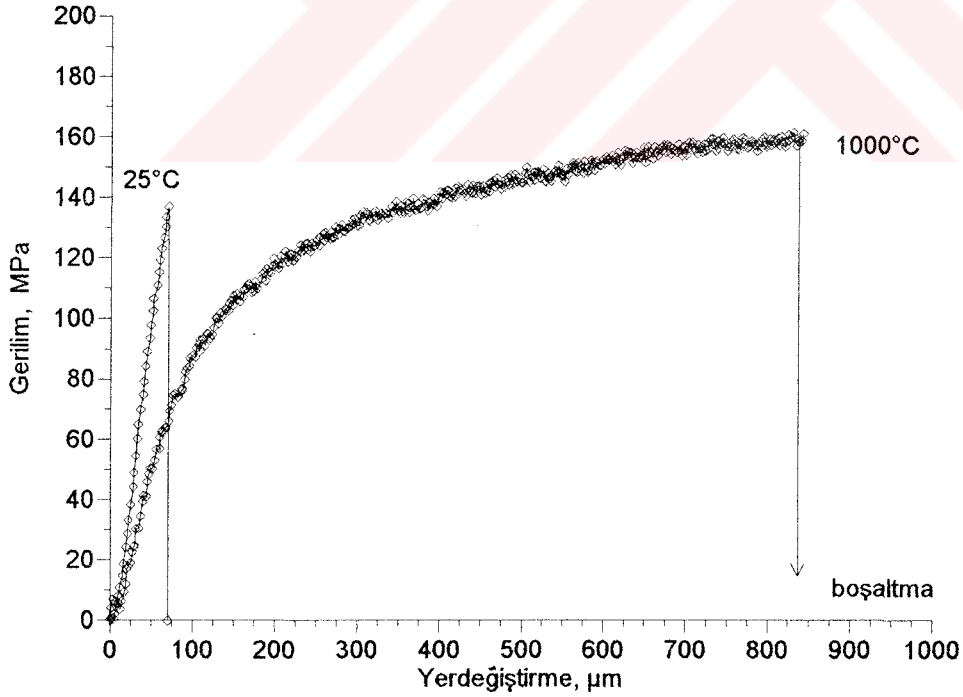
4.3.2 Eğme Mukavemeti

Mukavemet değerlerinin belirlenmesinde LPPS yöntemiyle elde edilmiş hacimsel kaplamalardan alınan numuneler kullanılmıştır. Şekil 4.30-4.31; 25°C, 800°C, 1000°C ve 1200°C’de test edilmiş kaplama yığılım doğrultusuna dik ve paralel doğrultulardaki numunelere ait gerilim/yerdeğiştirme eğrilerini göstermektedir. Tüm şartlarda üç adet numune kullanılmıştır, ancak farklı sıcaklıklardaki mekanik davranışları açıkça sergilemek üzere bu grafikte her sıcaklıkta test edilen numunelerden bir tanesine yer verilmiştir.

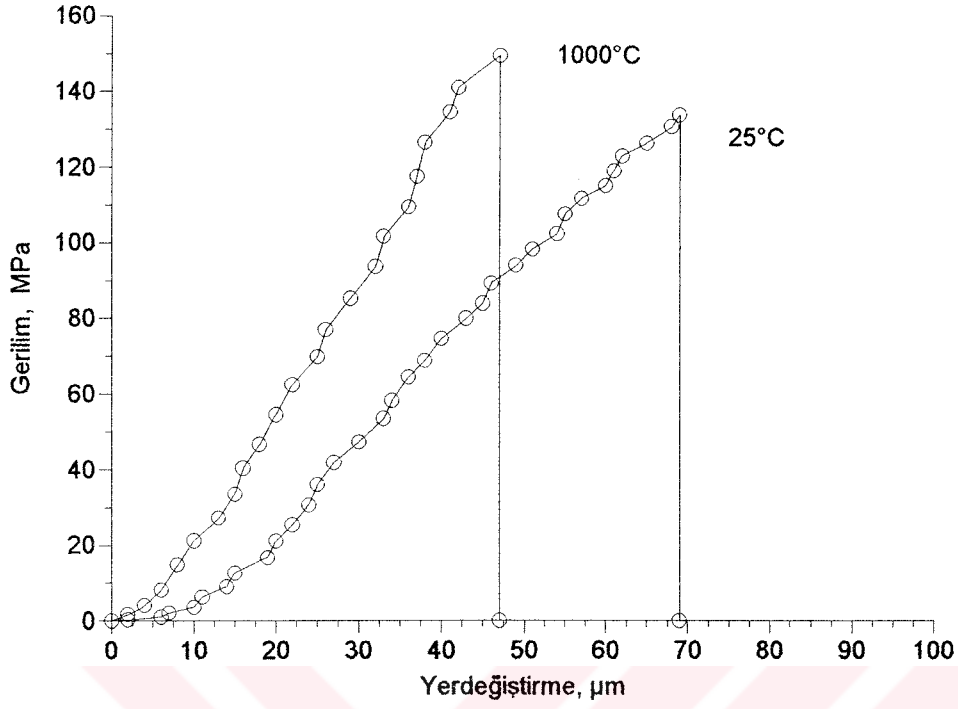
Malzeme oda sıcaklığında lineer elastik bir davranış sergilemiş ve hasar gevrek bir şekilde yaklaşık 130 MPa maksimum yük seviyesinde meydana gelmiştir. Test sıcaklığının 800°C’ye yükseltilmesiyle mukavemet yaklaşık %45 mertebesinde önemli derecede artmıştır. Bu sıcaklıkta malzeme aynı zamanda bir miktar non-lineer davranış sergilemiştir. Linearite’den sapma (elastik limit) 120 MPa civarında başlayarak katastrofik hasarın meydana geldiği 190 MPa maksimum mukavemet



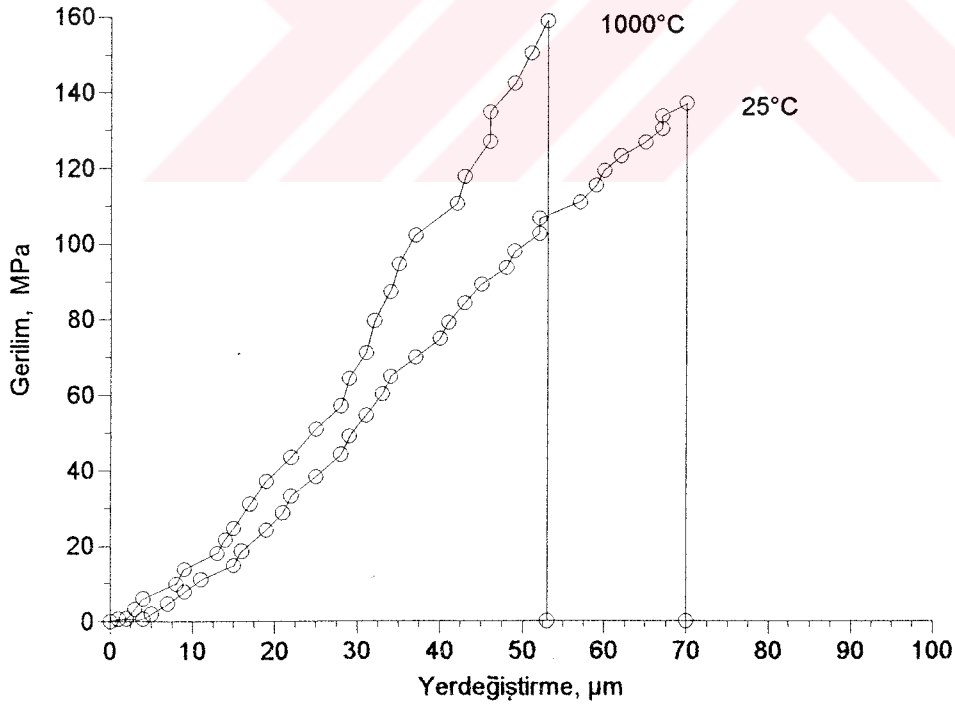
Şekil 4.30 Farklı sıcaklıklarda test edilen kaplama yığılım doğrultusuna dik numunelere ait gerilim/yerdeğiştirme eğrileri.



Şekil 4.31 Farklı sıcaklıklarda test edilen kaplama yığılım doğrultusuna paralel numunelere ait gerilim/yerdeğiştirme eğrileri.



Şekil 4.32 1000°C de 1 saat ısıtıl işlem öncesi ve sonrası test edilen kaplama yığılım doğrultusuna dik numunelere ait gerilim/yerdeğiştirme eğrileri.



Şekil 4.33 1000°C de 1 saat ısıtıl işlem öncesi ve sonrası test edilen kaplama yığılım doğrultusuna paralel numunelere ait gerilim/yerdeğiştirme eğrileri.

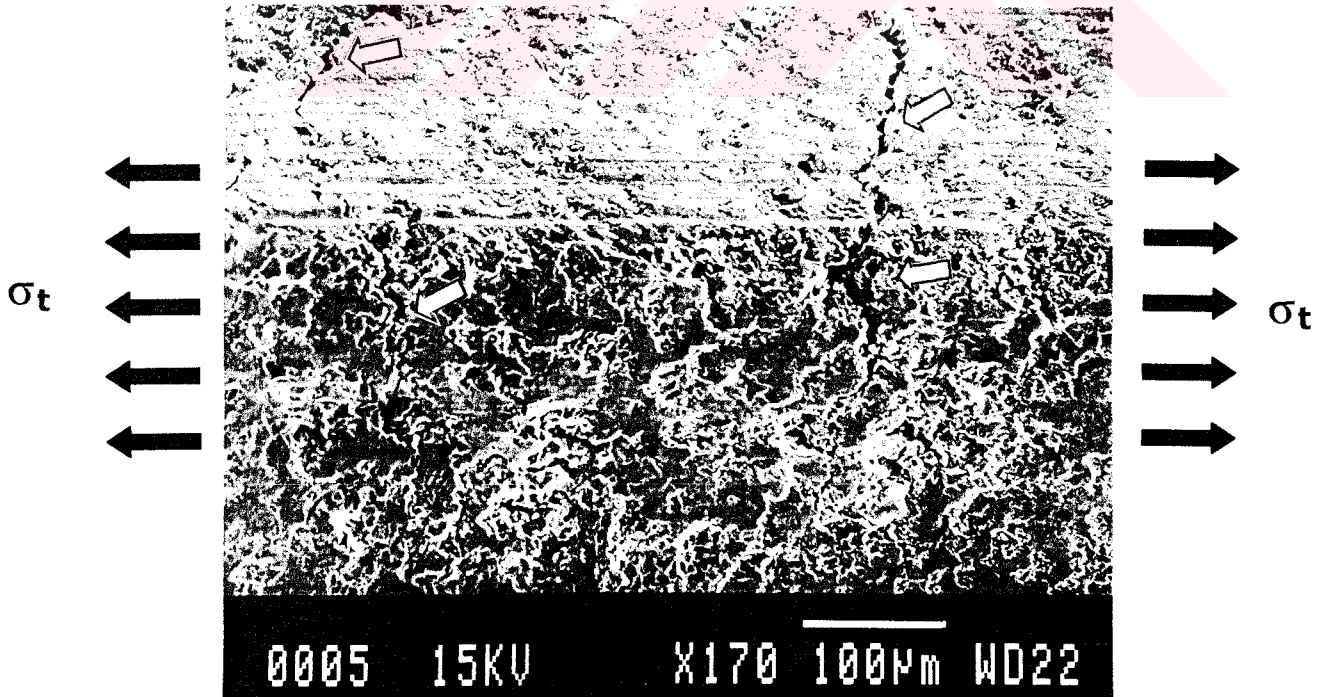
seviyesine kadar devam etmiştir. 1000°C'deki testlerde non-lineer deformasyon yaklaşık 70 MPa düzeyinde olmak üzere daha düşük mukavemet değerlerinde başlamasına rağmen, malzeme yine 180 MPa'lık yüksek bir mukavemet değeri vermiştir. Bu sıcaklıklarda yapılan ilave testler, 1000°C'ye kadar mukavemet değerlerindeki artışı teyit etmiştir (Şekil 4.32-4.33).

1200°C'de gerçekleştirilen testlerde elastik limit ve mukavemet değerlerinde sırasıyla yaklaşık 17 MPa ve 45 MPa olmak üzere önemli oranda azalma kaydedilmiştir. 1000°C ve 1200°C'de gerçekleştirilen testlerden elde edilen gerilim/yerdeğiştirme eğrilerinde belirgin bir plato bölgesi gözlenmiş ve numuneler kırılmamıştır. Grafiklerdeki plato bölgeleri aynı zamanda sertleşme ve yumuşamaya yol açan mekanizmalar arasındaki kararlı-hal denge şartlarını ifade etmektedir [69]. Bu bölgeden elde edilen veriler, sürünme hızlarının yaklaşık olarak belirlenmesinde kullanılmıştır [67,68]. 1000°C'de 180 MPa ve 1200°C'de 40 MPa ortalama değerlerinde sürünme hızları yaklaşık olarak aynıdır; $1.6 \times 10^{-4} \text{ san}^{-1}$ ve bu değer literatürdeki 1200°C'de yönlendirilmiş katılaşmalı $\text{MoSi}_2\text{-Mo}_5\text{Si}_3$ ötektiği için belirlenmiş $1 \times 10^{-6} \text{ san}^{-1}$, 1240°C'de monolitik Mo_5Si_3 için belirlenmiş $1.1 \times 10^{-6} \text{ san}^{-1}$, üç fazlı B- Mo_5Si_3 için belirlenmiş $2.8 \times 10^{-7} \text{ san}^{-1}$ ve $\text{Mo}_5\text{Si}_3\text{C}$ için belirlenmiş $1 \times 10^{-6} \text{ san}^{-1}$ 'lik sürünme hızlarıyla karşılaştırıldığında numunelerin zayıf sürünme özelliklerini ifade etmektedir [8,33,35].

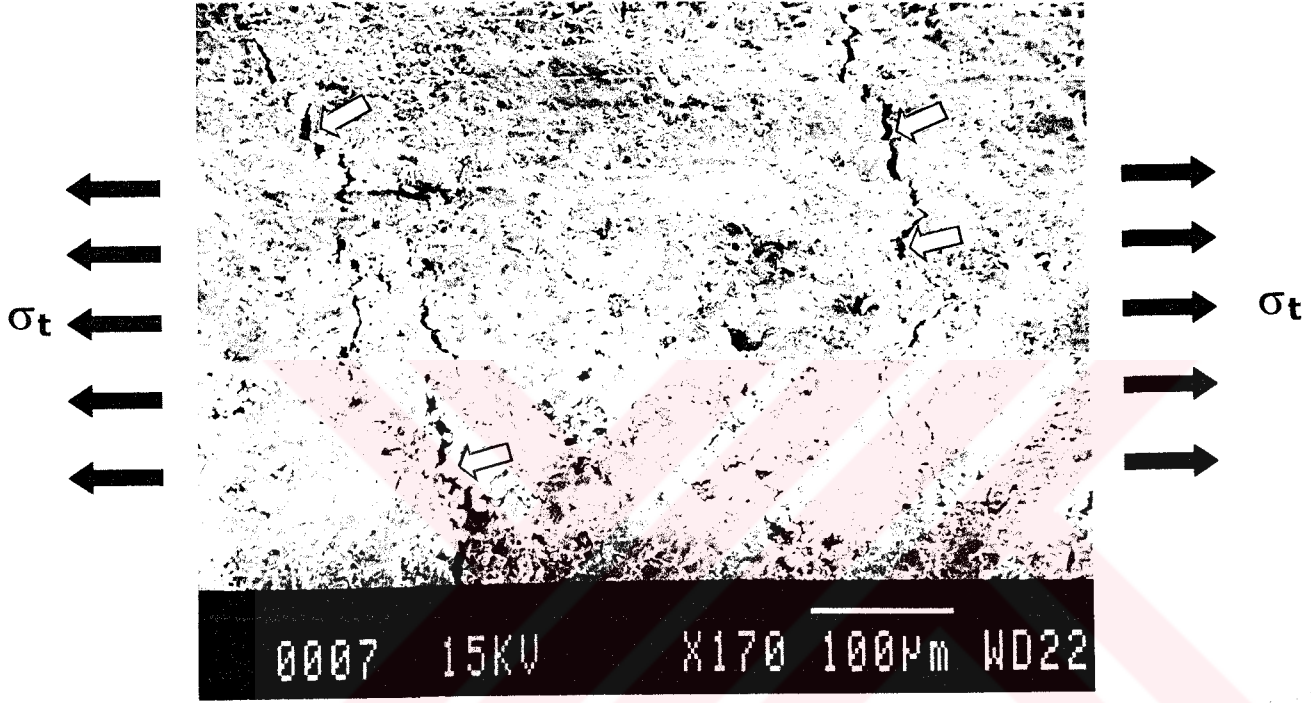
800°C, 1000°C ve 1200°C'de test edilmiş numunelere ait makrograf Şekil 4.34'de verilmiştir. Oda sıcaklığındaki test edilen numune, 800°C'de test edilmiş numune ile makroskopik olarak aynı olduğu için fotoğrafta verilmemiştir. Gerilim/yerdeğiştirme eğrisi (Şekil 4.30) non-lineer bir davranış sergilemesine rağmen 800°C'de test uygulanmış numunenin makrografı deformasyona ait herhangi bir özellik sergilememiştir. Diğer taraftan 1000°C ve 1200°C'de test uygulanmış numunelerde önemli ölçüde kalıcı deformasyon belirlenmiştir. Bu numunelerdeki kalıcı genleme, gerilim durumunun tamamen eğmeye çalıştığı yükleyici mesnetler arasındaki eğrilik yarıçapı hesaplanarak belirlenmiştir [90]. Yapılan hesaplamalarla 1000°C ve 1200°C'de genleme miktarının yaklaşık %4 ve %4.2 olduğunu tespit edilmiştir. Bu değerler, gevrek malzemelerin sergileyebilecekleri tipik değerler değildir. Bu nedenle, tanelerin plastik deformasyonuna ilaveten başka mekanizmaların da geçerli olması gerekir. SEM analizleriyle 1000°C ve 1200°C'de test uygulanmış



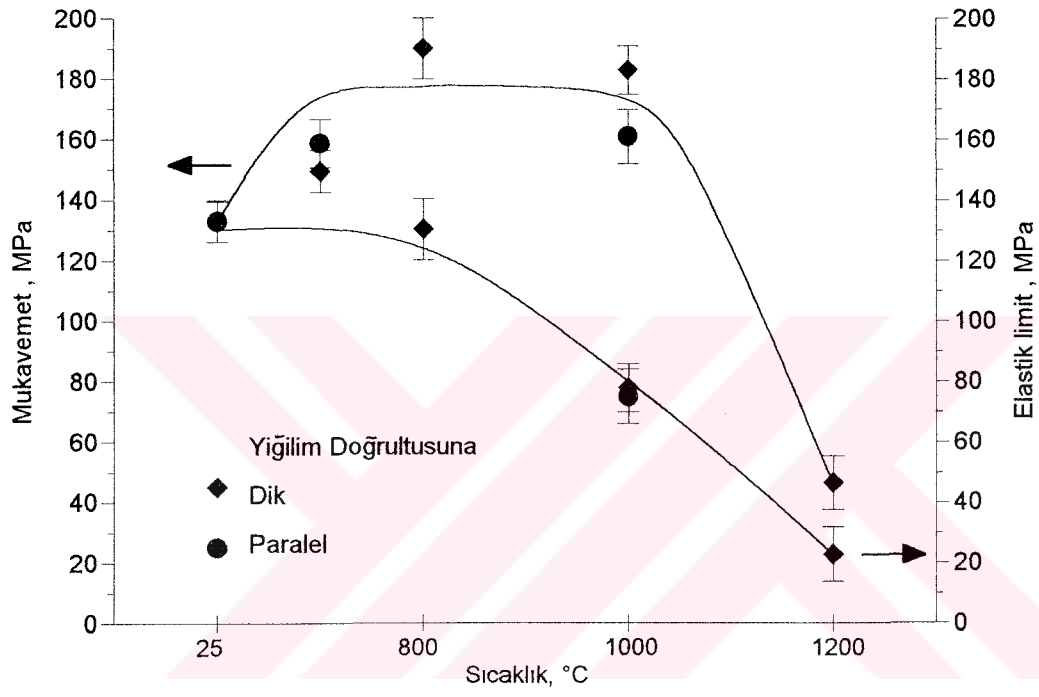
Şekil 4.34 800°C, 1000°C ve 1200°C’de test edilmiş hacimsel kaplama numunelere ait makrograf.



Şekil 4.35 1000°C’de test edilen numunede yüzey çatlaklarını gösteren SEM-SEI mikrofafi.



Şekil 4.36 1200°C’de test edilen numunede yüzey çatlaklarını gösteren SEM-SEI mikrografı.

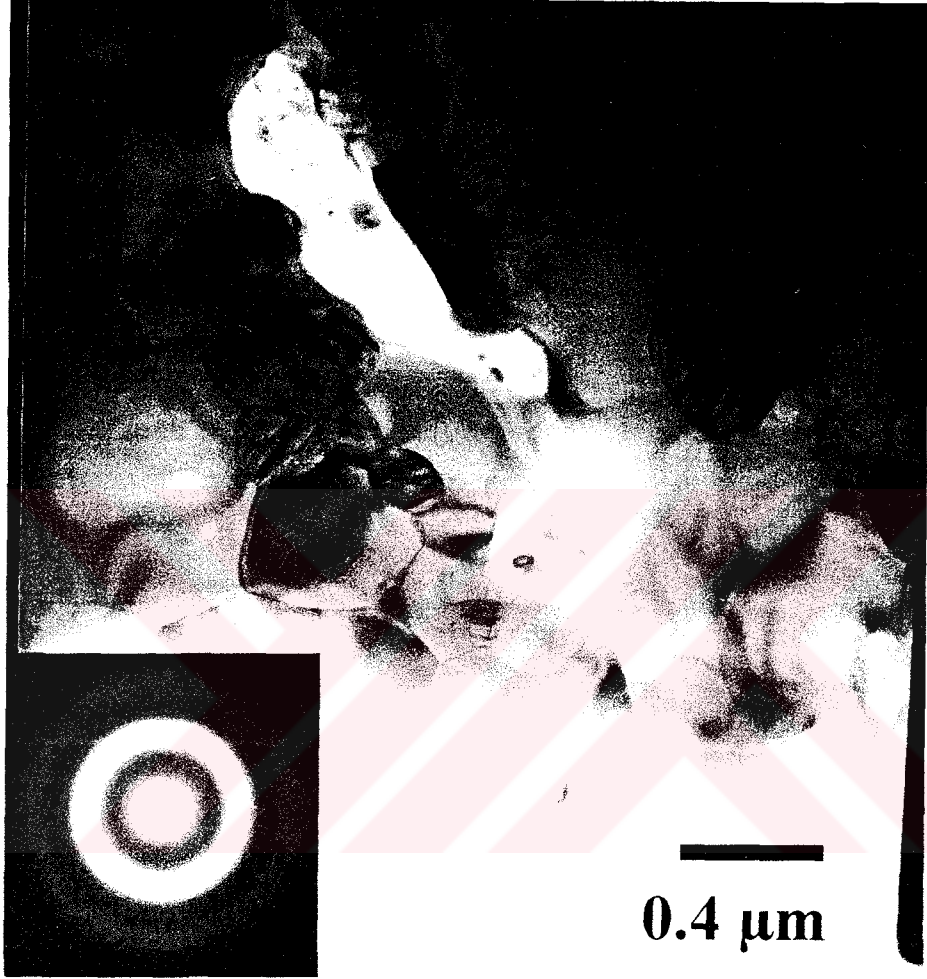


Şekil 4.37 Sıcaklığın mukavemet ve elastik limit değerleri üzerine etkisi.

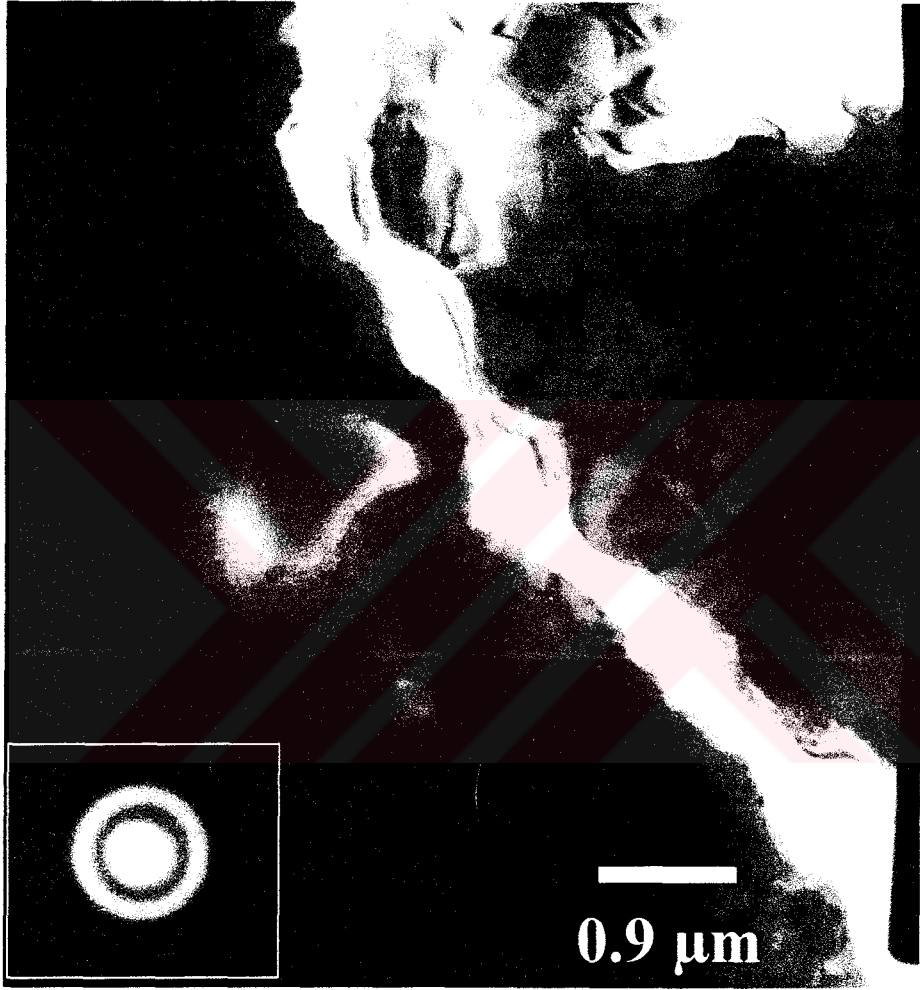
malzemelerde önemli derecede por ve çatlak yoğunlaşması tespit edilmiştir. 1000°C'deki numuneye oranla 1200°C'deki por ve çatlak yoğunlaşması, çok daha uniformdur. Şekil 4.35-4.36, 1000°C ve 1200°C'de test uygulanmış numunelerin yüzeyinde çekme gerilimiyle oluşmuş çatlakları sergilemektedir. Şekillerde yer alan büyük oklar çekme doğrultularını, küçük oklar ise nihai çekme gerilimi çatlaklarını ifade etmektedir. Bu çatlaklar genellikle yüzeydeki porlardan veya dahili porlardan kaynaklanır; test sürecinde yüklemdeki artışla izole çatlaklar birleşerek, maksimum gerilimin olduğu düzlemlerde makroskopik çatlakları oluştururlar. Farklı fazların deformasyon oranlarının farklılık arz ettiği herhangi bir malzemede çatlakların mevcudiyeti, sürekliliğin azalmasının bir ifadesidir. Malzemenin mikroyapısının esas olarak Mo_5Si_3 , MoSi_2 ve MoB 'den ve amorf, camsı fazlardan meydana gelmesi ve bu fazlardan herbirinin farklı termo-mekanik özelliklere sahip olması nedeniyle çatlak oluşumu kaçınılmazdır.

Kaplama yığılmasına paralel ve dik doğrultularda çeşitli sıcaklıklarda test edilmiş hacimsel kaplamalara ait mukavemet ve elastik limit değerleri Şekil 4.37'de bir arada sergilenmiştir. Daha önce belirtildiği üzere mukavemet oda sıcaklığına oranla 800°C ve 1000°C'de %30 daha yüksektir. Bununla birlikte sıcaklığın 1000°C 'yi aşmasıyla mukavemet hızlı bir şekilde düşmektedir. Diğer taraftan 800°C'den başlayarak elastik limit değerleri de sıcaklıkla birlikte sürekli bir azalma kaydetmektedir. Sonuçlar bir bütün olarak ele alındığında, mukavemet değerlerinin kaplama doğrultularına pek bağımlı olmadığı görülmektedir. Şekil 4.37, kısa bir süre 1000°C'de ısıtılmış işlem görmüş iki numuneye ait verileri de içermektedir. Bu iki deney 1000°C'ye kadar mukavemette sıcaklıkla artış kaydedildiği için bu artışı sağlayan faktörleri belirlemek üzere gerçekleştirilmiştir. Bu numuneler önce 1000°C'de gerçekleştirilen testlerdeki şartları örnekleyecek şekilde benzer zaman sürecinde 1000°C'de ısıtılmış işlem görmüş ve daha sonra oda sıcaklığında test edilmişlerdir. Hiç bir işlem görmeden oda sıcaklığında test edilmiş hacimsel kaplamalara ait ortalama mukavemet değeri 130 MPa civarındadır. 1000°C'de kısa süreli ısıtılmış işlem görmüş numunelerde mukavemet yaklaşık 150 MPa seviyesine yükselmiştir.

Gevrek-sünek geçiş sıcaklığı malzemede mevcut fazlardan ve bunların hacim oranlarından önemli derecede etkilenmiştir. Şekil 4.30, oda sıcaklığında malzemenin lineer-elastik olduğunu fakat 800°C civarında non-lineer davranış sergilediğini



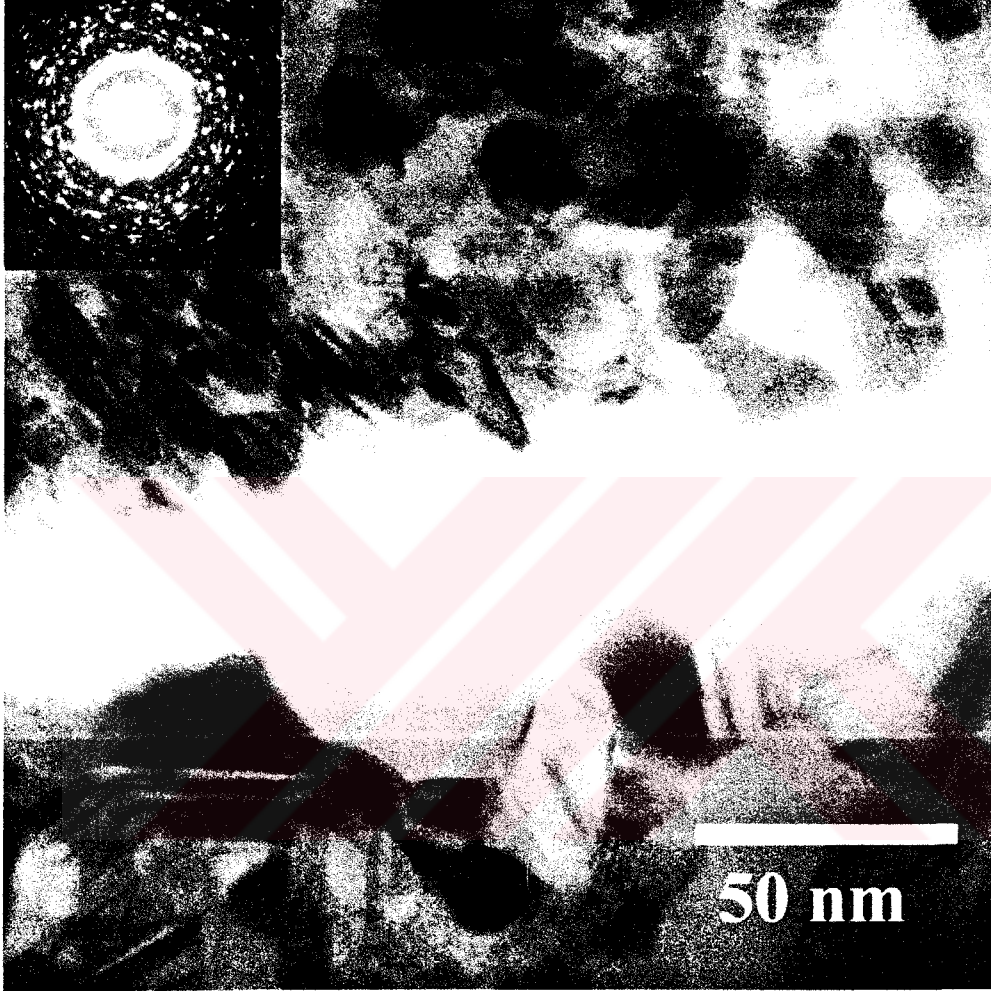
Şekil 4.38 1200°C’de test edilmiş eğme numunesine ait TEM mikrografı.



Şekil 4.39 1200°C’de test edilmiş eğme numunesine ait TEM mikrofrafı.

göstermektedir. Yük/yerdeğiştirme eğrilerindeki bu gibi sapmalar, çoğunca malzemelerin gevreklikten-sünekliğe geçişinin bir ifadesi olarak ele alınmaktadır [91,92]. Fakat bu dikkatle ele alınması gereken bir durum arz eder. SEM mikrograflarından da görüleceği üzere, yalnızca yükleme eğrilerinden elde edilen veriler yetersiz olabilir ve bu nedenle tatminkar bir değerlendirmenin yapılabilmesi için mikroyapısal bilgilerin de derlenmesi gereklidir. Hasar mikroyapılarında belirlenen SiO_2 oldukça önemlidir (Şekil 4.38-4.39). SiO_2 'nin 1000°C 'nin altında yumuşama göstermesi, yapıda öncelikle yer alan T1 fazının bu sıcaklıkta deformasyon göstermeyeceğine dair bilgiler, 800°C 'deki non-lineer davranışın 'dahili' bir belirti şeklinde gevreklikten-sünekliğe geçişin bir ifadesi olamayacağını öngörmektedir. Böyle bir mekanik davranış amorf bir fazın viskoz akış göstermeye başlamasını ifade eder [93].

Oda sıcaklığında belirlenen ortalama 130 MPa mukavemet değeri bu tür malzemelere göre nisbeten düşüktür. Örneğin, plasma spreylen MoSi_2 'in belirlenmiş değeri 280 MPa civarındadır [58]. Porozite düzeyinin ve uygulanan test yönteminin ölçülen değerleri oldukça etkileyeceği gözününde bulundurulması gereken bir unsurdur. Verilen kaynaktan numuneler daha yoğundur ve mukavemet 3-noktalı eğme testi kullanılarak belirlenmiştir; Bu faktörlerin her ikisinin de yüksek mukavemet değerleri vermesi beklenir. Mukavemet değerlerinde 1000°C 'ye kadar görülen artışa (i) Densifikasyon, (ii) Gerilim gevşemesi ve (iii) Viskoz akışla gerilim yoğunluğundaki azalmanın neden olduğuna inanılmaktadır. Önemli oranda bir densifikasyon için 1000°C nisbeten düşük bir sıcaklık olmasına karşın, 1000°C 'de kısa süreli ısıtma işlem görmüş numunelerin mekanik test (Şekil 4.32-4.33) verilerinde tespit edilen direngenlik artışı, bir miktar densifikasyonun meydana gelebileceğini ifade etmektedir. Termal kaplamaların genel bir özelliği olarak hızlı soğuma süreçlerinde lamellar kaplama yapısında oluşan çekme gerilimlerinin toparlanması da önemli bir etken olarak nitelenebilir. Yüksek sıcaklıklarda bu gerilim durumu tersinir bir eğilimle yüksek mukavemet değerleri verecektir. Fakat makrograftan (Şekil 4.34) görüleceği gibi bu derece yüksek orandaki kalıcı deformasyon, densifikasyon veya gerilim toparlanması ile sağlanamaz. Bütün bu faktörlerin ötesinde, çatlak ucunu haricen uygulanan yüklemeden koruyan (izole eden) yapıda mevcut amorf bir fazın viskoz akışının en büyük etkiye sahip olduğu öngörülmektedir [94,95]. Schneibel ve arkadaşları [34], Mo-Si-B (T1-T2- Mo_3Si) numunelerle yaptıkları çalışmada oda



Şekil 4.40 MoB ve MoSi₂'den oluşan tanelerde deformasyonun meydana geldiğini ifade eden TEM mikrografı; T1'de ise herhangi bir dislokasyon aktivitesi mevcut değildir.

sıcaklığı eğme mukavemeti değerlerine oranla 1473°C'deki yüksek mukavemet değerlerinin, teşekkül etmiş Borosilikat cam ile çatlak uçlarının kapanımına veya plastisitenin başlangıcına bağlı olabileceğini ifade etmişlerdir.

Sıcaklıktaki artışla birlikte elastik limit değerlerinde görülen sürekli azalma da camsı fazın etkisini çarpıcı bir şekilde ortaya koymaktadır. 1000°C ile 1200°C arasında mukavemet değerlerinde görülen ani düşüş de, amorf fazın viskozitesinin sıcaklıkla azalmasıyla ilişkilendirilebilir [96,97]. Sonuçta, camsı amorf faz, sıcaklığın etkisiyle daha akışkan hale gelirken çatlak durdurma kabiliyetini kaybedecek ve malzeme sanki bünyesinde amorf bir faz yokmuşçasına davranacaktır.

TEM analizi (Şekil 4.40) MoB ve MoSi₂'den oluşan tanelerde deformasyon meydana geldiğini ortaya koyarken, 1200°C'de T1'de herhangi bir dislokasyon aktivitesi mevcut değildir. MoB ve MoSi₂'in hacim oranlarının nisbeten düşük olması ve numunelerde büyük çatlakların bulunması, bu fazların kalıcı deformasyona olan katkısını ihmal edilebilir kılmaktadır. Bu nedenlerden dolayı, kalıcı deformasyona en öncelikli katkı camsı fazın visko-elastik deformasyonu ile poroz mikroyapının inelastik deformasyonundan gelmektedir [98].

Camsı bir fazın mevcut olması durumunda gerilim düzeyi T1'in deformasyonunu sağlayacak kritik değerlere ulaşamayacaktır. Deformasyon öncelikle amorf fazda lokalize olacak, porlar ve çatlaklar görülecektir. Ağırlıklı faz olan T1'in plastisitesinin belirlenmesinde, yapısında camsı faz bulundurmeyen numunelerin kullanılması gerekmektedir. T1'in nispeten büyük Burgers vektörleri ile ifade edilebilecek büyük ve kompleks birim hücresi nedeniyle beklenen yüksek sürünme dayanımı değerleri ancak bu şekilde belirlenebilecektir. Elde edilen sonuçlar, literatürdeki mikroyapılarında camsı faz yer alan MoSi₂'in yüksek sıcaklık deformasyon davranışını öngören çalışmalardan da belirlendiği üzere; mikroyapıda yer alması halinde camsı fazın, matriksin dislokasyon plastisitesinden daha etkin bir faktör olduğu görüşünü desteklemektedir.

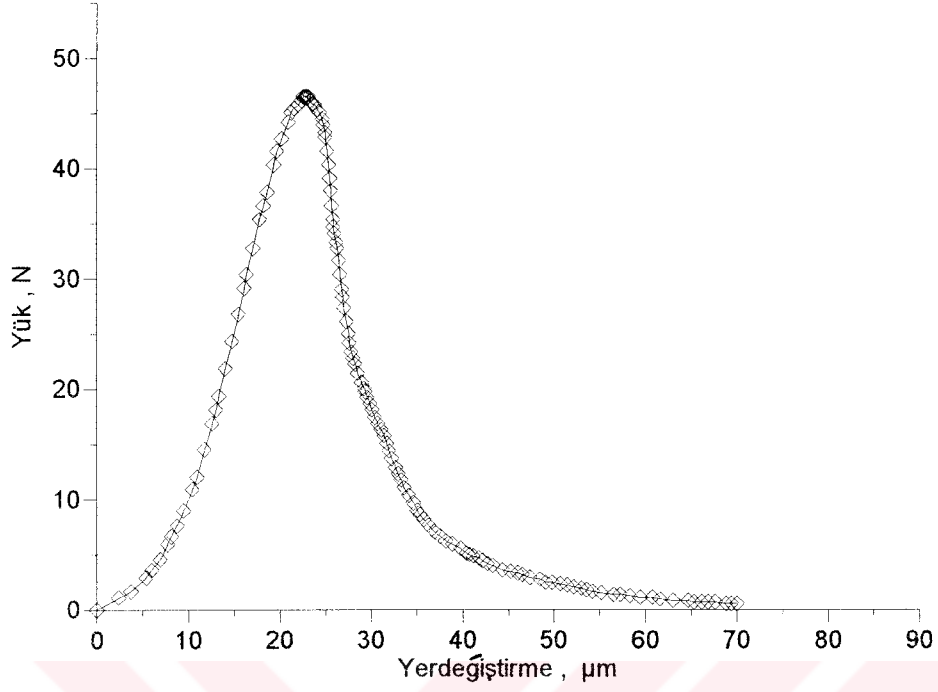
4.3.3 Kırılma Tokluğu

Kaplama yığılım doğrultusuna paralel ve dik doğrultulardaki Chevron-V-çentikli hacimsel kaplama numunelerin oda sıcaklığında ve yüksek sıcaklıklarda

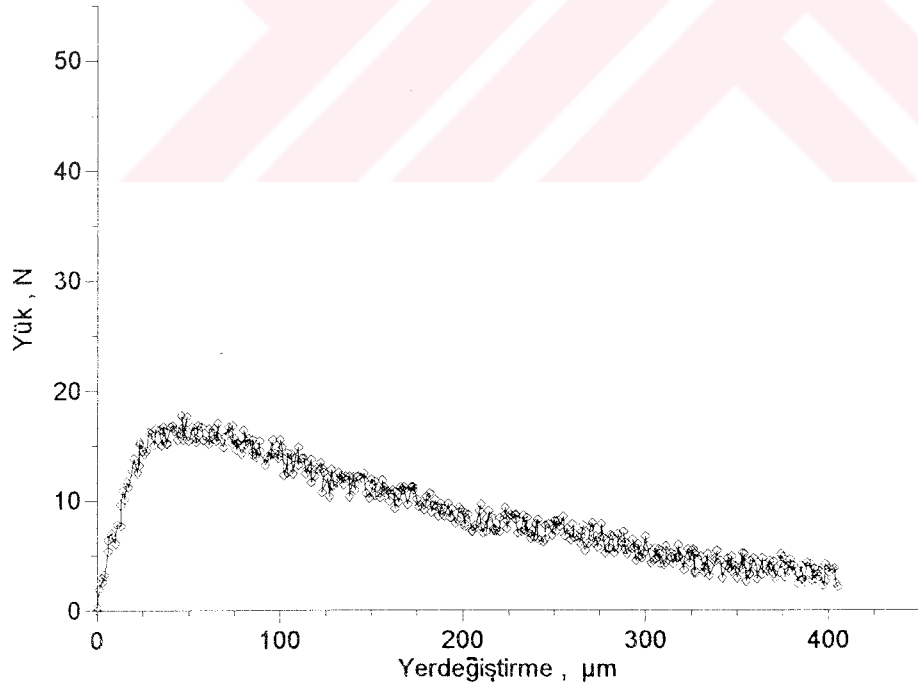
gerçekleştirilen testlerine örnek oluşturacak şekilde oda sıcaklığında ve 1200°C’de test edilmiş paralel doğrultudaki numunelere ait yük/yerdeğiştirme eğrilerini Şekil 4.41-4.42’de sergilenmiştir.

Oda sıcaklığında numunenin elastik davranışına bağlı olarak uygulanan yük hızla artmaktadır. Yaklaşık 50 N’luk maksimum yük seviyesine yaklaşırken keskin V-çentik ucundan çatlak başlangıcıyla ilintili olarak yük/yerdeğiştirme eğrisi linearite’den sapma göstermektedir. Maksimum yük seviyesinin ötesinde hasar katastrofik değildir. Bütün bunlar, herhangi bir malzemeye ait geçerli kırılma tokluğu dadasının elde edilmesi için Chevron-V-çentikli numunenin yük/yerdeğiştirme eğrisinde sergilemesi gerekli tipik özelliklerdir [72]. Diğer taraftan yüksek sıcaklıkta numunenin hasar davranışı tamamıyla değişmiştir. 1200°C’ye ait yük/yerdeğiştirme eğrisi başlangıçta lineer bir bölgeye sahip olmasına rağmen, ağırlıklı olarak non-linear davranış göstermiştir. Maksimum yük seviyesi yaklaşık 18 N civarında olup numunenin Chevron-V-çentik bölgesinde iki parçaya ayrılması oldukça uzun yerdeğiştirme değerlerinde gerçekleşmiştir. Böyle bir davranış, çentik bölgesindeki kompleks deformasyon mekanizmalarıyla kararlı çatlak büyümesinin bir göstergesidir [99]. Kırılma tokluğu değerleri oda sıcaklığında 25°C’de 4.1 MPa.m^{1/2}, 1200°C’de 1.62 MPa.m^{1/2}’dir. Oda sıcaklığında elde edilen değerler, literatürdeki katkısız Mo₅Si₃ için belirlenmiş 2.9 MPa.m^{1/2} ve Karbon katkılı Mo₅Si₃ için belirlenmiş 2.7 MPa.m^{1/2} ve MoSi₂, MoB, Mo₂B₅ ve camsı faz içeren malzemenin belirlenmiş 2.8 MPa.m^{1/2}lik kırılma tokluğu değerleriyle karşılaştırıldığında daha yüksektir [6,35,100]. Bu sonuçlar, Mo₅Si₃B_x’de yer alan Boron’un özellik geliştirici katkısı olarak değerlendirilmektedir. Gevrek malzemelerde, ilerleyen çatlağın ucundaki gerilme alanının azaltılmasıyla çatlak ilerlemesi durdurularak kırılma tokluğunun geliştirilebileceği ifade edilmiştir [95]. Bu ise çatlak saptırma, çatlak köprülenmesi ve visker sıyrılması (kompozitlerde) ile sağlanabilir. Lamelar plasma sprey kaplama mikroyapısının ilerleyen çatlağın durdurulmasında benzer bir etkiye sahip olması da mümkündür.

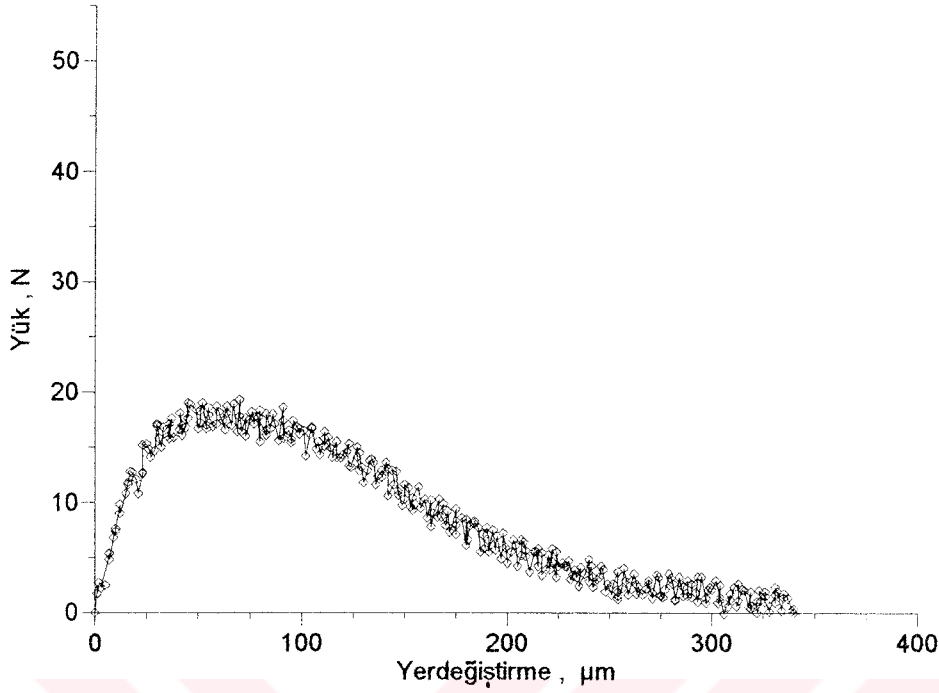
Oldukça fazla deformasyon göstermiş olması nedeniyle lineer elastik önkoşulu sağlamamasından ötürü 1200°C’deki teste ait kırılma tokluğu değeri geçersizdir. 1000°C’deki testlerde de benzer sonuçlar alınmış ve kırılma tokluğu değeri 1.5 MPa.m^{1/2} olarak belirlenmiştir (Şekil 4.43).



Şekil 4.41 25°C’de test edilmiş kaplama yığılım doğrultusuna paralel Chevron-V çentikli numuneye ait yük/yerdeğiştirme eğrisi.



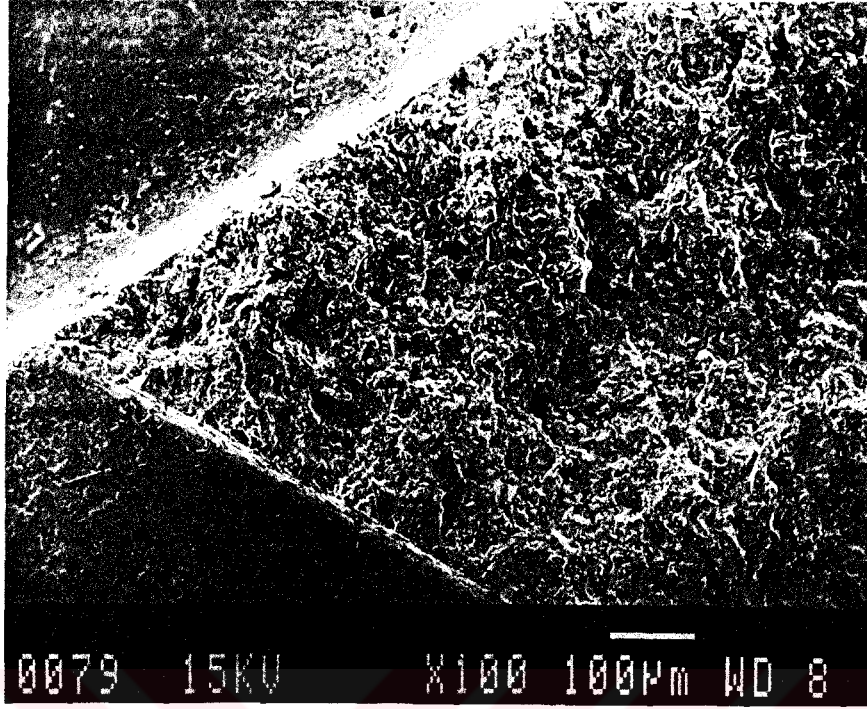
Şekil 4.42 1200°C’de test edilmiş kaplama yığılım doğrultusuna paralel Chevron-V çentikli numuneye ait yük/yerdeğiştirme eğrisi.



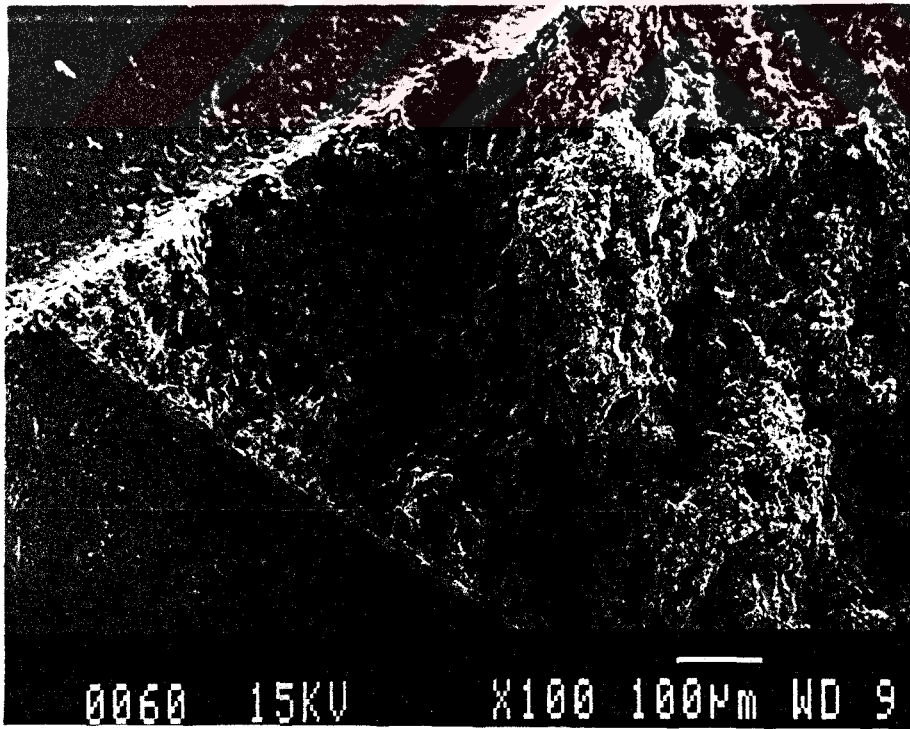
Şekil 4.43 1000°C’de test edilmiş kaplama yığılım doğrultusuna paralel Chevron-V çentikli numuneye ait yük/yerdeğiştirme eğrisi.

Şekil 4.44-4.45, Chevron-V-çentikli numunelerin hasar yüzeylerini göstermektedir. Oda sıcaklığında, 25°C’de uygulanan teste ait poroziteli plasma sprej numunenin kırılma yüzeyi nisbeten düzlemseldir; kırılma, intergranüler ve transgranüler şekilde gerçekleşmiştir. Diğer taraftan 1200°C’de numune yüzeyi oldukça pürüzlüdür ve kırılma tanelerarası şekilde meydana gelmiştir. Şekil 4.42-4.43’de belirlenmiş olan yerdeğiştirme miktarları dikkate alındığında, çatlakın izlediği yolun oldukça pürüzlü olması, beklenmeyen bir sonuç değildir. Etkin bir mekanizmanın yokluğunda pürüzlülük ve bunun yetersiz katkısı, gözlenen deformasyon açısından dikkate alınamaz; çünkü, bu kadar geniş bir çatlak açıklığını sağlaması öngörülen çatlak ucu gerilimleri, oldukça büyük değerlerdir. 1000°C ve 1200°C’de test uygulanmış numunelere ait yüksek büyütmedeki SEM mikrografları bunun sebebini kırılma yüzeyinde EDS ile SiO₂ olarak belirlenen camsı faz şeklinde ortaya koymuştur (Şekil 4.46-4.47).

Çatlak bölgesine yakın büyük orandaki deformasyon nedeniyle lineer elastik önkoşulu sağlamamasından ötürü, hasarın lineer elastik bir şekilde meydana geldiğini öngören K_{IC} parametresi ile malzemenin kırılma davranışı karakterize



Şekil 4.44 25°C’de test edilmiş yığılım doğrultusuna paralel Chevron-V çentikli kaplama numunesinin hasar yüzeyini gösteren SEM-SEI mikrografı.



Şekil 4.45 1200°C’de test edilmiş yığılım doğrultusuna paralel Chevron-V çentikli kaplama numunesinin hasar yüzeyini gösteren SEM-SEI mikrografı.



Şekil 4.46 1000°C’de test edilmiş yığılım doğrultusuna paralel Chevron-V çentikli kaplama numunesinin hasar yüzeyinde camsı fazı gösteren SEM-SEI mikrografı.



Şekil 4.47 1200°C’de test edilmiş yığılım doğrultusuna paralel Chevron-V çentikli kaplama numunesinin hasar yüzeyinde camsı fazı gösteren SEM-SEI mikrografı.

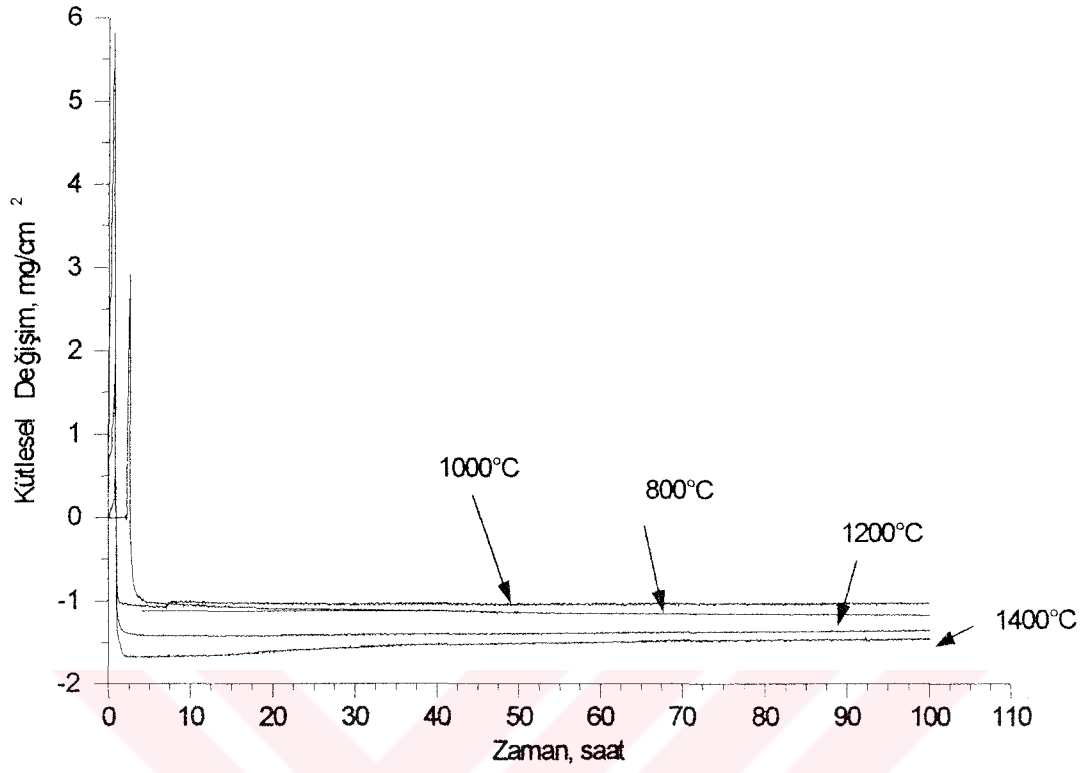
edilemeyecektir. Bu nedenle çoğu kez yüksek sıcaklıklarda kırılma tokluğu değerlerinden bahsetmek anlamsızdır [101]. K_{IC} , malzemelerin lineer elastik davranış ve düz bir R-eğrisi (çatlak ilerleme direnci eğrisi) sergilediği düşük sıcaklıklarda geçerlidir. Yüksek sıcaklıklarda non-lineer deformasyon mekanizmaları etkin bir durum arz eder ve malzeme, tokluğun çatlak açıklığı ile arttığı R-eğrisi davranışı gösterir. Sonuçta, özellikle camsı fazlar içeren sistemler için mukavemet ve kırılma tokluğu gibi yüksek sıcaklık özellikleri, hıza bağımlı bir durum arz edecektir [102]. Bu açıdan, yüksek sıcaklıklarda belirli bir test hızında maksimum yük değerinden hesaplanarak belirlenmiş K_{IC} değeri R-eğrisinde sadece bir noktayı ifade edecektir. R-eğrisinin belirlenmesi test numunesinin deneysel veya sayısal olarak kompilyans kalibrasyonunu gerektirir. Bu çalışmada R-eğrisinin belirlenmesine yönelik herhangi bir test yapılmamıştır. Yüksek sıcaklıklardaki kırılma davranışının karakterizasyonunda ‘kırılma işi’ kavramı kullanılmıştır [103].

$$W = \frac{1}{2A} \int P du \quad (4.1)$$

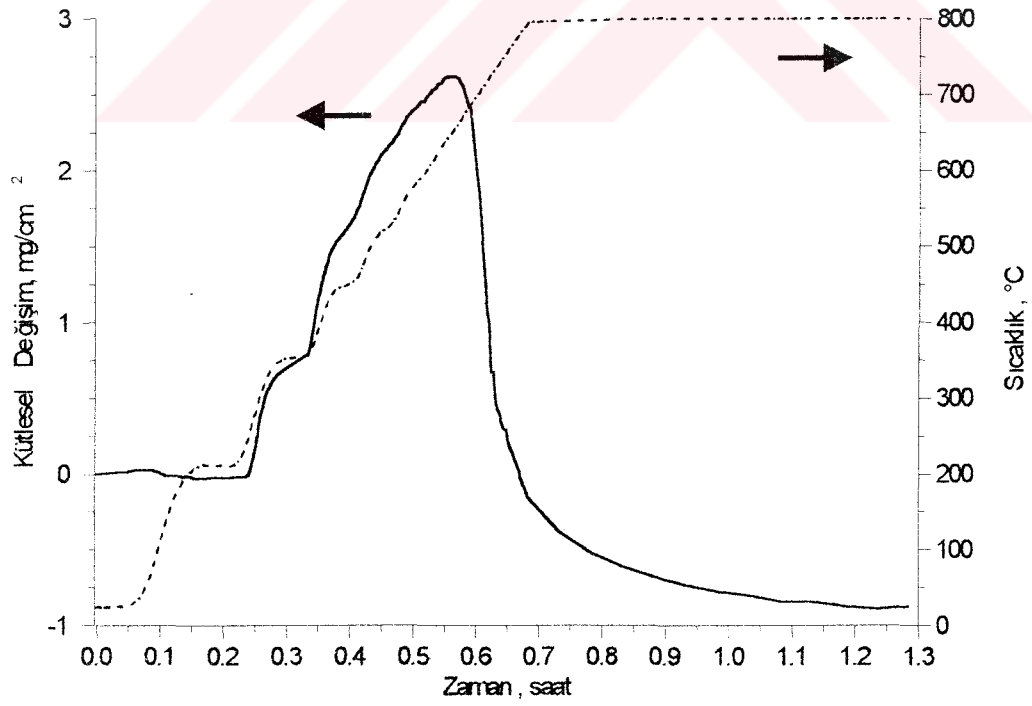
Kırılma işi değerleri 1000°C’de 484 J/m² ve 1200°C’de 395 J/m²’dir.

4.4 Oksidasyon Özellikleri

800°C–1400°C arasındaki sıcaklıklarda kararlı hale ulaşana değin başlangıçtaki 20°C/dak.’lık sıcaklık artışını da kapsayan oksidasyonla kütleli değişim eğrileri Şekil 4.48’de verilmiştir. Şekil 4.49’dekine benzer şekilde tüm numuneler başlangıçta kütleli bir kazanım, daha sonra ise 750°C’den itibaren hızlı bir kütleli kayıp sergilemişlerdir. Başlangıçtaki kütleli kazanım Molibden Oksit oluşumuyla ilişkilidir. 700°C’nin üzerindeki ani kütleli kayıp Molibden Oksit’in gaz halinde yapıdan uzaklaşmasıyla bağlantılıdır. 700°C’den başlayarak MoO₃ oldukça yüksek bir buhar basıncına sahiptir ve kütleli kayba neden olacak şekilde süblime olur [104]. Molibden Oksit’in tabiatının bilinmediği dikkate alınarak, kondense unsurlar MoO₃ (k), gaz fazındaki unsurlar MoO₃ (g) şeklinde ifade edilebilir. Hemen her test sürecinde TGA cihazının soğuk bölümlerinde kondense olan kristallerin MoO₃ olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.48 Oksidasyon sıcaklıklarına bağlı olarak numunelerin sergilediği kütleli değişim.



Şekil 4.49 800°C'de Oksidasyon gören numunenin başlangıçtaki hızlı kütleli kayıp eğrisi.

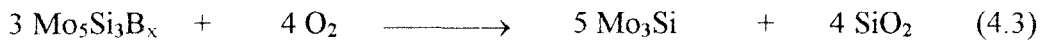
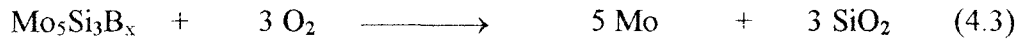
Farklı oksidasyon sıcaklıklarında test edilen numunelere ait oksidasyon eğrilerinin kararlı-hal bölgeleri Şekil 4.50’de verilmiştir. Tablo 4.4’de verilen oksidasyon hızları, test periyodunun 10-100 saat ’lik süreci için oksidasyon kinetiği itibarıyla lineer bir model öngörülerek belirlenmiştir. Lineer model seçimi, burada kütleli değişim hızlarının karşılaştırmalı olarak belirlenmesinin dışında başka bir önem taşımamaktadır. 800°C’de test edilen numune tüm oksidasyon test sürecinde kütleli kayıp göstermiştir.

Tablo 4.4 Plasma sprey hacimsel kaplamaların 800°C, 1000°C, 1200°C ve 1400°C’deki oksidasyon kinetiği.

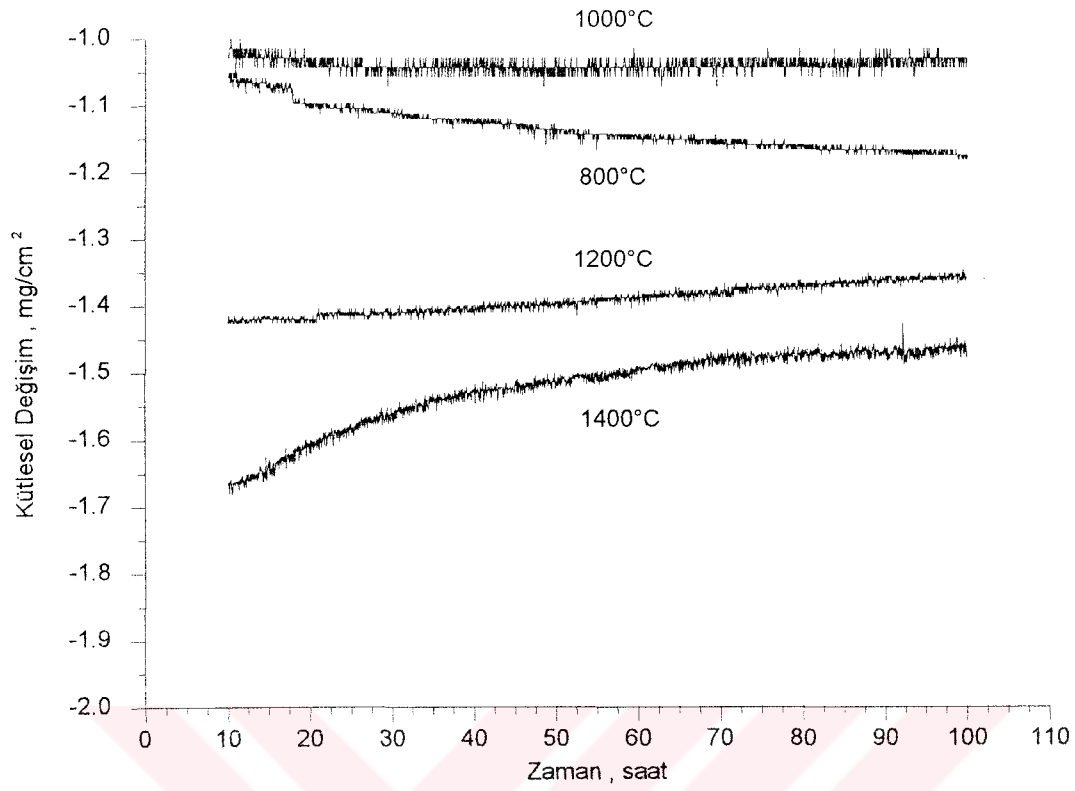
Oksidasyon Sıcaklığı	Kinetik Model	Kararlı Hal Hiz sabiti *	Oksidasyon Süresi
800°C	lineer	$-1.113.10^{-3}$	100 saat
1000°C	parabolik	$+1.008.10^{-3}$	100 saat
1200°C	parabolik	$+5.876.10^{-3}$	100 saat
1400°C	parabolik	$+8.185.10^{-3}$	100 saat
* lineer model : $\text{mg}/\text{cm}^2 \text{ saat}$, parabolik model : $\text{mg}^2/\text{cm}^4 \text{ saat}$			

800°C’de test edilen numunenin lineer oksidasyon kinetiği göstermesi oksidasyonun reaksiyon hız kontrollü olduğunu ortaya koymaktadır. SEM mikroyapısından (Şekil 4.52) da görüleceği gibi oksit tabakası çatlak içermektedir ve gözeneklidir; bu nedenle Oksijene karşı komple bir difüzyon bariyeri oluşturamayacaktır.

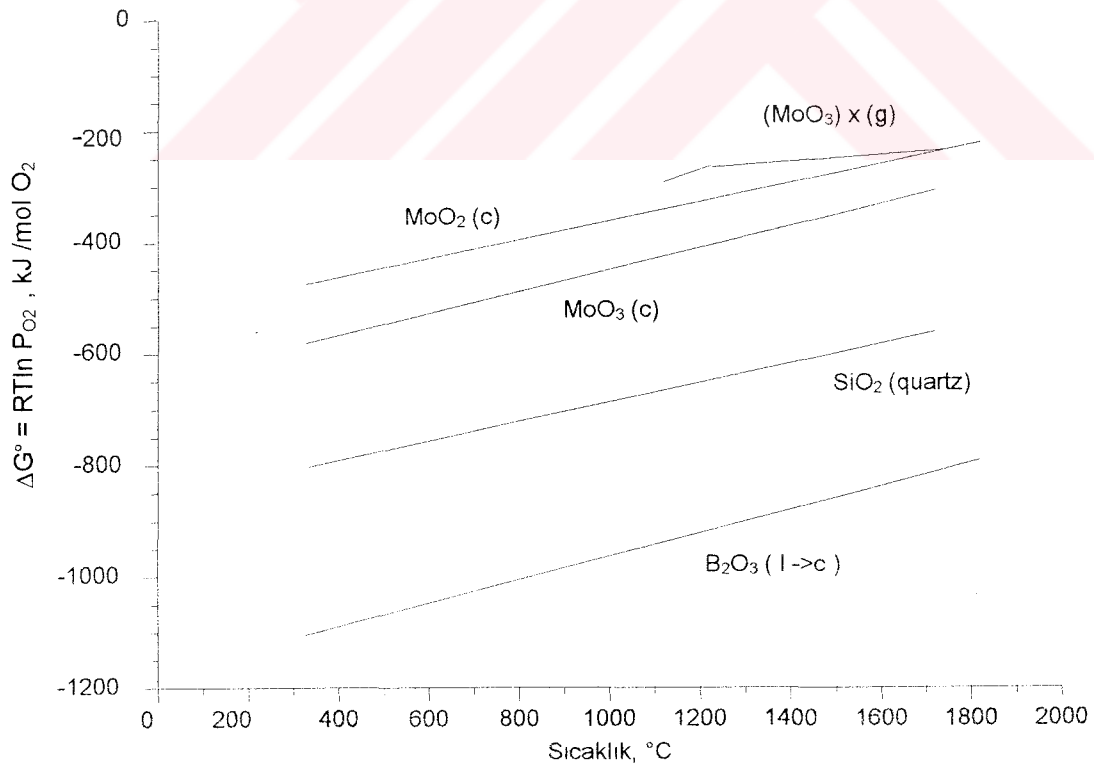
$\text{Mo}_5\text{Si}_3\text{B}_x$ ’nin oksidasyonu aşağıda verilen muhtemel reaksiyonlarla gelişebilir;



Bu reaksiyon dengelerinde, sınırlı çözünürlüğü ve 1000°C’nin üzerindeki yüksek buhar basıncı nedeniyle Boron’un ihmal edilebilir düzeyde olduğu belirtilmiştir [105]. Mo_5Si_3 için 400°C-1400°C arasında (4.3) ve (4.4) reaksiyonların serbest oluşum enerjileri (4.2) reaksiyonun serbest oluşum enerjisinden daha düşüktür.



Şekil 4.50 Oksidasyon sıcaklıklarına bağlı olarak numunelerin kararlı halde sergiledikleri kütesel değişim.

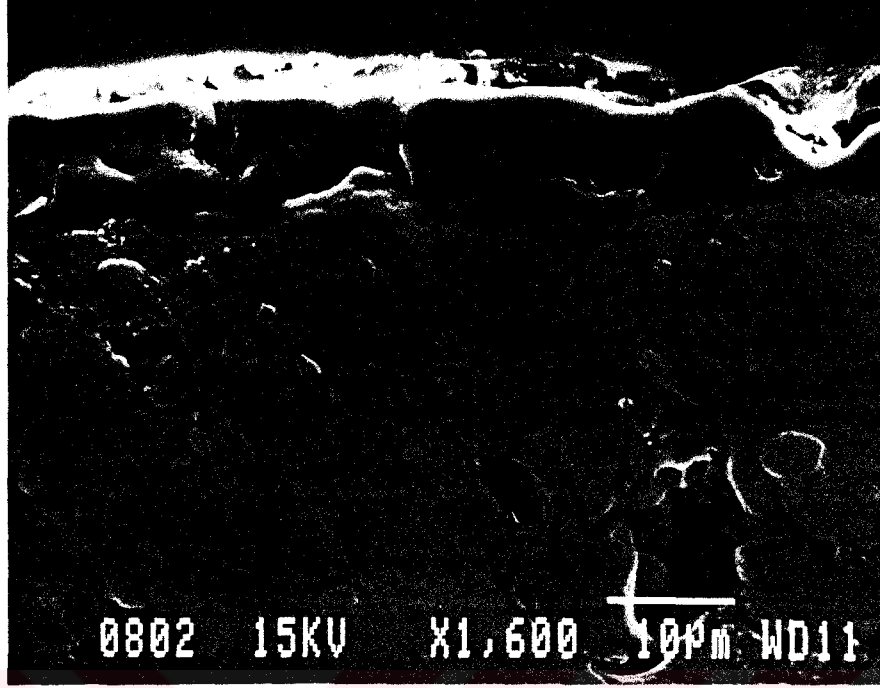


Şekil 4.51 Mo₃Si₃B_x'in oksidasyonunda sıcaklığın fonksiyonu olarak oksitlerin oluşum serbest enerjileri [45].

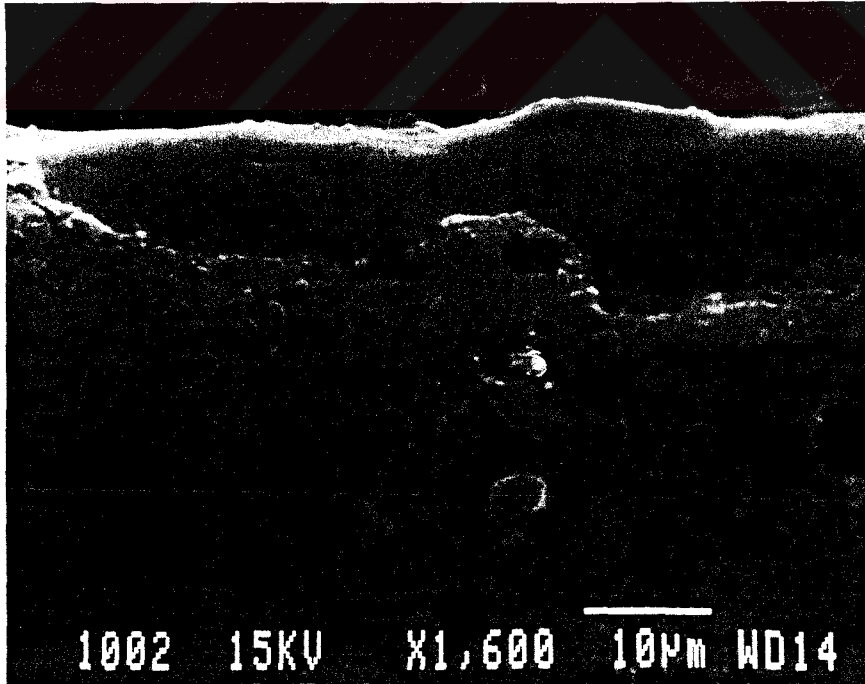
1027°C’de (4.4) reaksiyonun serbest oluşum enerjisi -566 kJ/mol.O₂, (4.3) reaksiyonun serbest oluşum enerjisi -343 kJ/mol.O₂ ve (4.2) reaksiyonun serbest oluşum enerjisi -212 kJ/mol.O₂ olarak verilmiştir [106]. Oksidasyon sırasındaki net kütleli kayıp (4.2) reaksiyonun, net kütleli kazanım ise (4.3) ve (4.4) reaksiyonun geçerli olduğunu ifade eder. Termodinamik olarak 1200°C’de Silika’nın serbest oluşum enerjisi, herhangi bir Molibden Oksit oluşumu için gerekli serbest enerjiden çok daha düşüktür (Şekil 4.51). Yeterli Silisyum aktivitesiyle Si-SiO₂ dengesi, oksidasyon arayüzeyindeki Oksijen kısmi basıncını, Molibdenin oksidasyonu için gerekli seviyenin altında tutarak (4.2) reaksiyonun oluşumuna imkan tanımaz. Mo₅Si₃ durumunda ise oksidasyon arayüzeyindeki Silisyum aktivitesi düşüktür. Bu düşük Silisyum aktivitesi Si-SiO₂ dengesinin oluşumunu sağlayamaz ve arayüzeydeki Oksijen kısmi basıncı MoO₃ oluşumunu sağlayacak düzeye erişir. MoO₃’in buharlaşması ise kütle kaybına neden olur.

Kararlı sıcaklığa erişene değin ısıtma sürecinde MoO₃’in buharlaşmasına bağlı olarak başlangıçta kütle kaybı gösteren 1000°C ve daha yüksek sıcaklıklarda test edilen numuneler, koruyucu bir oksit tabakasının oluşumuyla kütleli bir kazanım sergilemektedirler. Parabolik olarak gerçekleşen kütle kazanımı, klasik olarak koruyucu pasivasyon tabakasının oluşumunu ve (4.3) reaksiyonun geçerli olduğunu ortaya koymaktadır. 1200°C’de oksidasyon testinden sonra kırılmış numune yüzeyinin SEM/SAM analizi tabakanın, kimyasal kompozisyon itibarıyla Borosilikat cam yapısını sergilediğini ifade etmektedir. Boron’un tabakanın dış yüzeyinde mevcut olduğu da tespit edilmiştir (Şekil 4.56-4.57). Oksitlenmiş yüzey morfolojisi çok az bir gözenek ve düzensiz kristalin adacıklarla birlikte genişçe bir camsı alan sergilemektedir. SEM/SAM ile incelendiğinde kristalin alanların kompozisyonunun camsı alanla aynı olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.58-4.60). 800°C’deki lineer ve 1000°C’deki parabolik oksidasyon modelleri arasındaki fark oldukça azdır ve oksidasyon hızı iki kat iyileşmiştir. Şekil 4.53, 1000°C’de oksidasyon görmüş numune yüzeyinde oluşmuş tabakayı göstermektedir.

Numunelerin oksidasyon tabakaları MoO₃ gibi unsurlar içerebildiklerinden oldukça hassas olup metalografik numune hazırlama işlemleri esnasında hasara uğrama ihtimali itibarıyla metalografik olarak belirli bir yüzey kalitesi sağlanır sağlanmaz metalografik hazırlama işlemi kesilmiştir. Bu nedenle kesitten alınan tabakalara ait



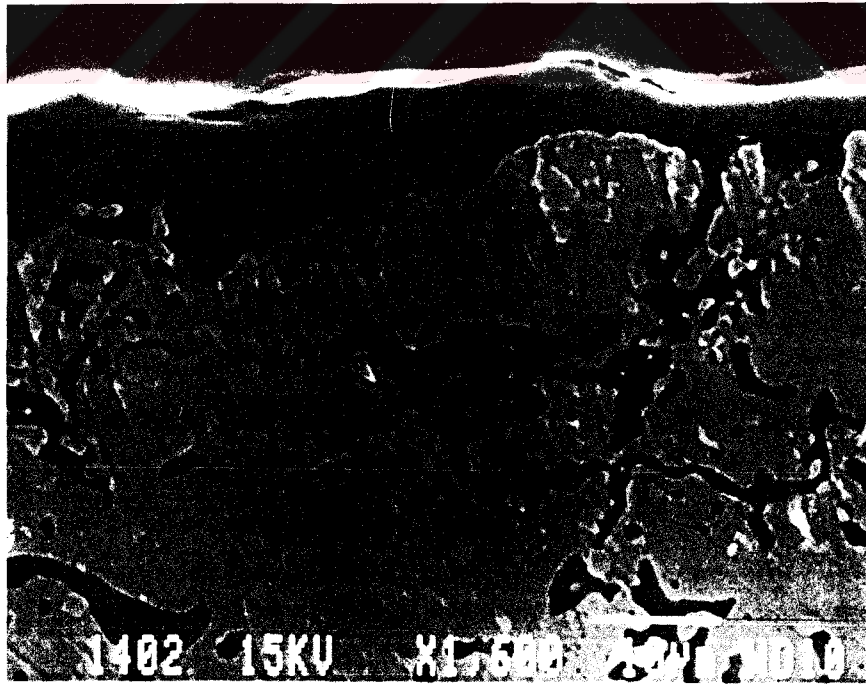
Şekil 4.52 800°C’de oksidasyon sonrası numune yüzeyini gösteren SEM-SEI mikrografı.



Şekil 4.53 1000°C’de oksidasyon sonrası numune yüzeyini gösteren SEM-SEI mikrografı.



Şekil 4.54 1400°C’de oksidasyon sonrası numune yüzeyini gösteren SEM-SEI mikrografi.



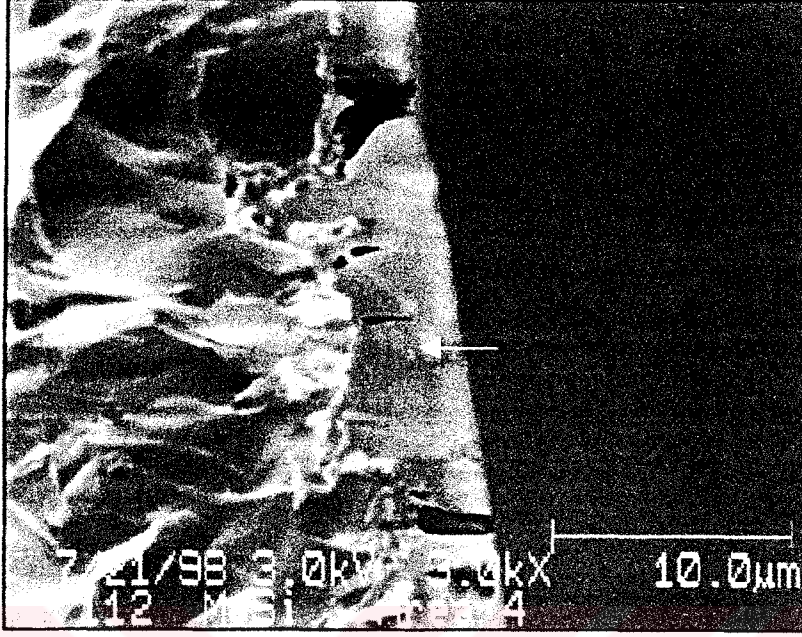
Şekil 4.55 1400°C’de oksidasyon sonrası numune yüzeyini gösteren SEM-SEI mikrografi.

mikroyapı görüntüleri eğim içerebileceklerinden tabakaların kalınlıkları açısından karşılaştırılmaları tercih edilmemiştir.

Oksidasyona tabi tutulmuş yüzeylerden derlenen XRD pikleri (Şekil 4.61), alttaki Mo_5Si_3 'e ait piklerden başka X ile gösterilen tanımlanamamış diğer bir oluşumu da ifade etmektedir. Bu XRD pikleri, Molibden – Silisitlere, Molibden + Silisyum – Oksitlere veya Molibden + Silisyum – Oksitlerin – Hidratlarına ait indekslenmiş difraksiyon paternlerinden herhangi biri ile uyum sağlamamıştır. MoO_{2-x} stokiyometri aralığında en az dört adet karışık-valans Molibden Oksit ve ayrıca denge dışı fazları dikkate alındığında X'in, Oksitlerin kompleks bir karışımı veya denge dışı bir faz yada iki veya daha fazla fazın bir kombinasyonu olması mümkündür. Oksijen'le katı eriyik oluşturmasından dolayı veya oksidasyon arayüzeyine yakın bir şekilde tabaka büyümesine bağlı olarak ortaya çıkan genleme nedeniyle, oksidasyona uğramamış malzemeye göre Mo_5Si_3 pikleri kaymıştır ancak, tetragonal yapının korunduğu tespit edilmiştir. 800°C - 1200°C sıcaklıklara ait XRD pikleri (40.5°) oksidasyonla meydana gelen metalik bir Molibden ara tabakası oluşumunu ifade etmektedir ve bu, koruyucu tabakanın büyümesine bağlı olarak Molibden'i oksidasyondan koruyacak şekilde oksidasyon arayüzeyinin Silisyum'ca fakirleştiğini ortaya koyan geçerli bir kanıttır.

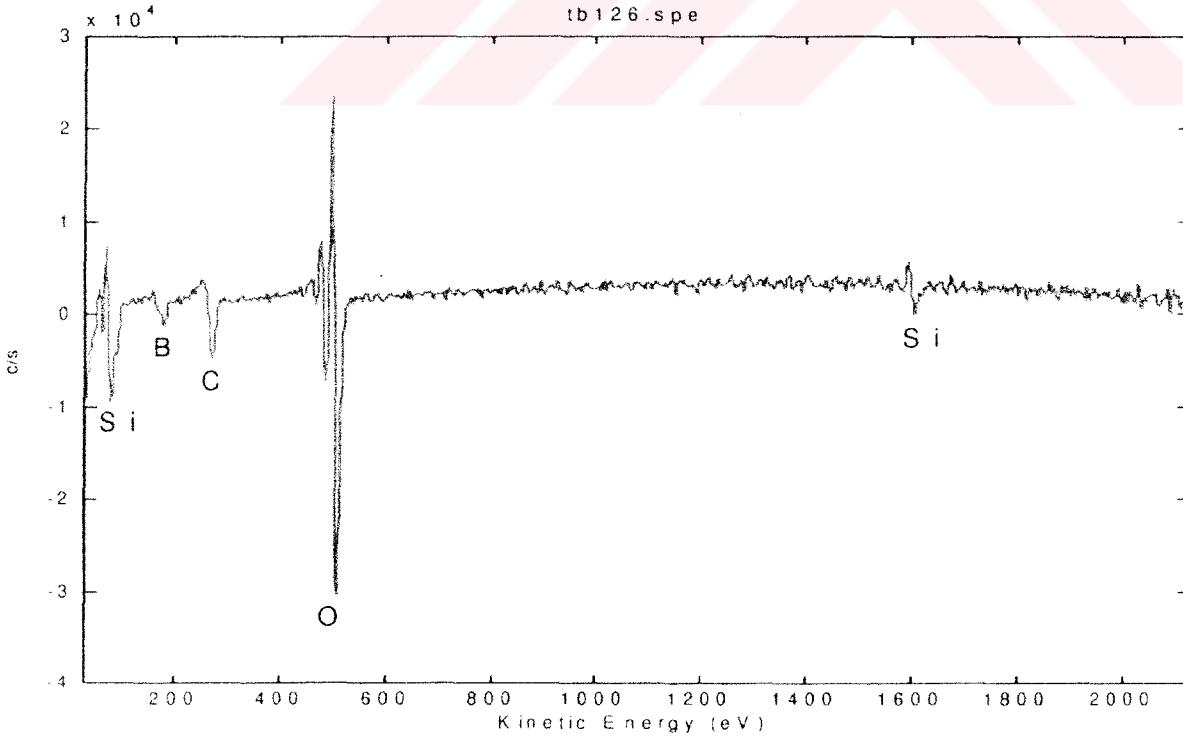
800°C 'de XRD pikleriyle belirlenen Molibden, (4.3) reaksiyonun geçerli olduğunu göstermektedir; Ancak 800°C 'deki oksidasyon tabakasının viskozitesinin, daha yüksek sıcaklıklarda mümkün olabilen hızlı viskoz sinterleşme davranışını sağlamak için oldukça yüksek olması nedeniyle, yetersiz viskoz akış neticesi (4.2) reaksiyona uygun olarak kütsel kayıpla MoO_3 (g), ardında gözenekli bir Borosilikat cam ağı dokulu tabaka bırakarak süblime olmaktadır. Bundan dolayı XRD paternlerinde tespit edilmemiştir. XRD paternlerinde SiO_2 'e ait karakteristik (22.0°) pikinin zayıf olması oksidasyon tabakasının oldukça gözenekli olmasına ve numunenin tüm yüzey alanını kaplayamamasına bağlanabilir (Şekil 4.52).

1000°C 'de kararlı hal oksidasyon davranışı, kütle kaybından (4.3) reaksiyonun öngördüğü şekilde kütle kazanımına dönüşmektedir XRD paternlerinde SiO_2 'e ait karakteristik (22.0°) piki, viskoz akışla oksidasyon tabakasının daha geniş bir yüzey alanını sıvayarak doldurması itibarıyla 800°C 'dekine oranla kuvvetlidir. XRD paternlerinde belirlenmiş, oksidasyonla meydana gelen Molibden ara tabakasına ait



SEM 3kV; 5nA

Şekil 4.56 1200°C’de oksidasyon sonrası kırılmış numune kesitinin mikroyapısını sergileyen SEM-SEI mikrografı.

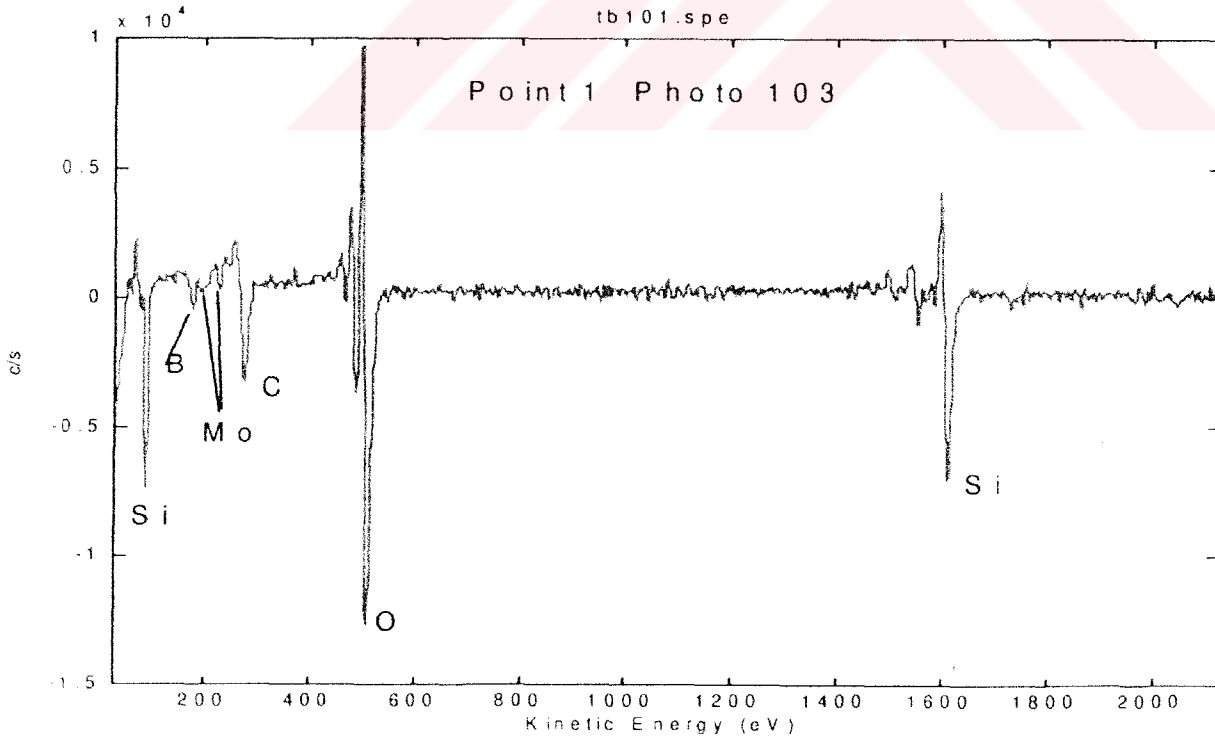


Şekil 4.57 1200°C’de oksidasyon sonrası kırılmış numune kesitinin (Şekil 4.56) Auger elektron spektrası.

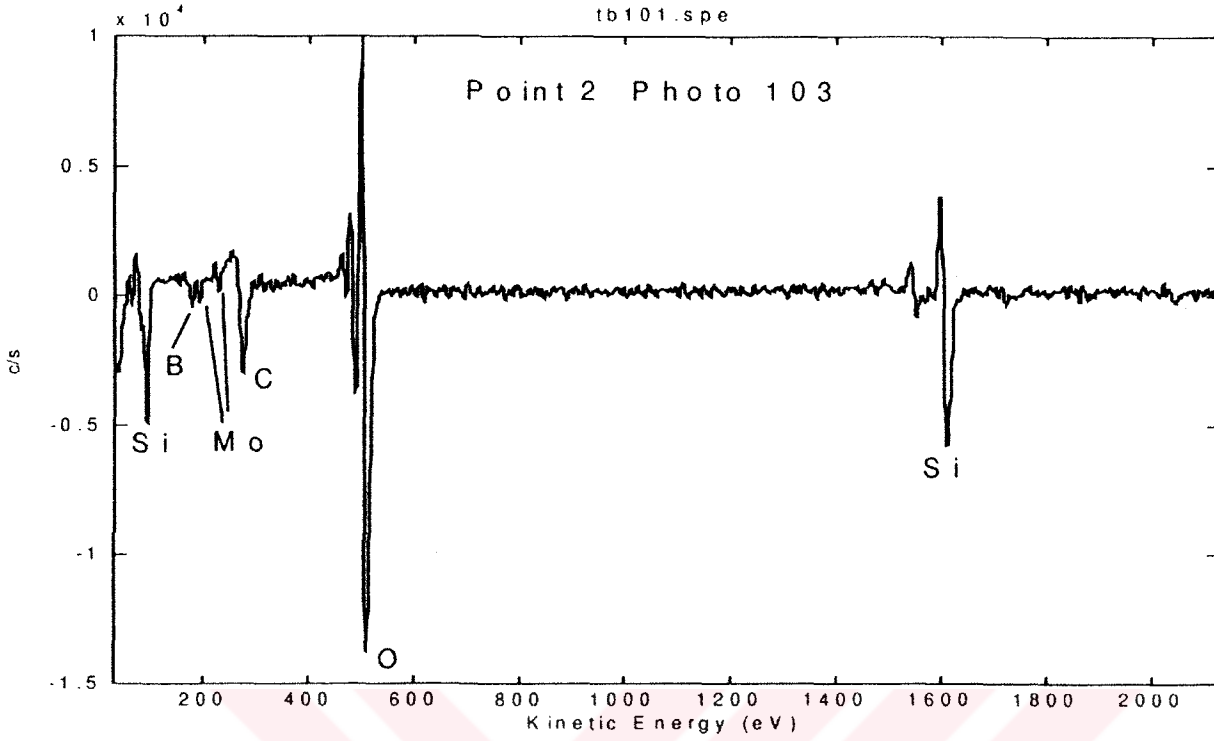


SEM 20kV; 10nA

Şekil 4.58 1200°C'de numunenin oksidasyon sonrası oluşan oksidasyon tabakasının mikroyapısını sergileyen SEM mikrografı.



Şekil 4.59 1200°C'de numunenin oksidasyon sonrası oluşan oksidasyon (Şekil 4.56) tabakasının kristalin alanının Auger elektron spektrisi.

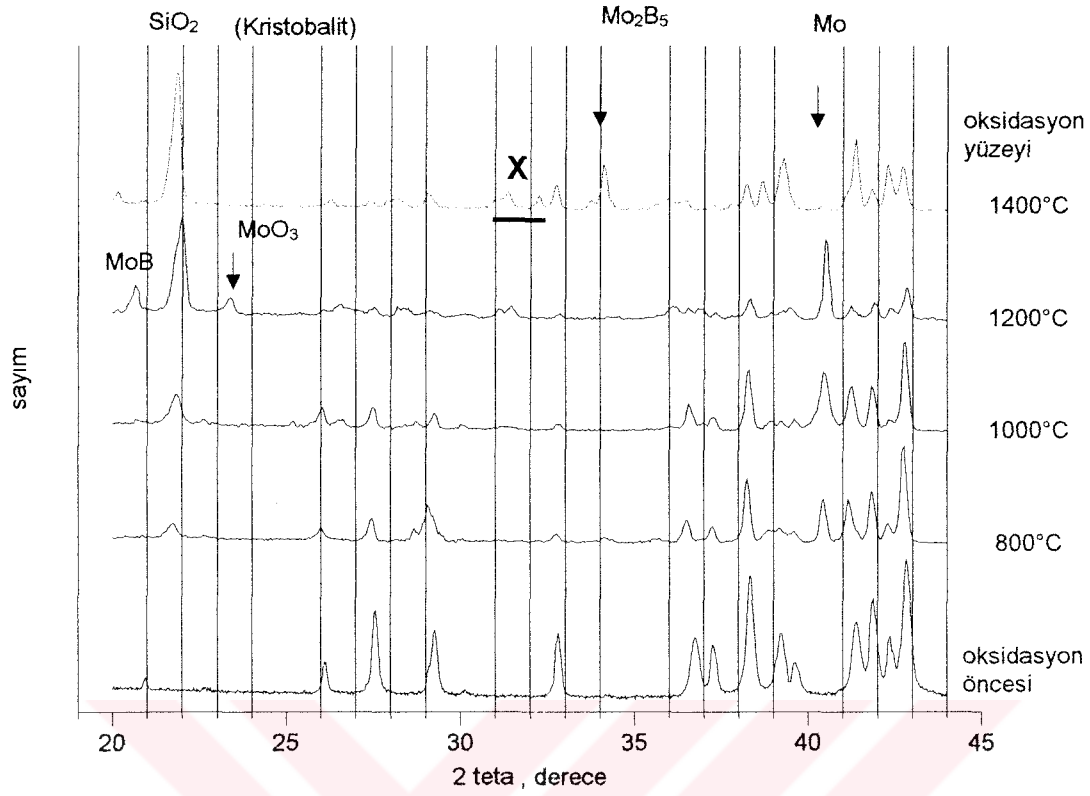


Şekil 4.60 1200°C’de numunenin oksidasyon sonrası oluşan oksidasyon (Şekil 4.56) tabakasının camı alanının Auger elektron spektrasi.

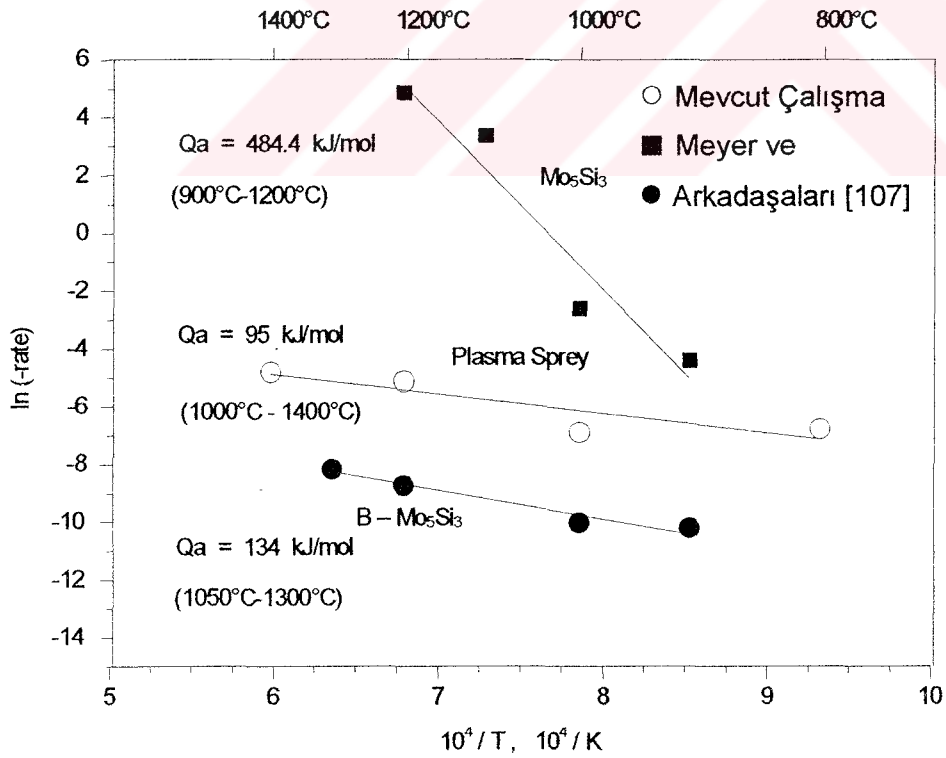
kuvvetli (40.5°) piki de, Molibden’in oksidasyondan bu koruyucu tabakanın büyümesiyle korunduğunu ifade etmektedir.

1200°C’de oksidasyon testi sonrasında XRD paternlerindeki (23.3°)’de MoO_3 piki belirgindir ve Şekil 4.54, tabakanın viskoz sinterleşmesinin düşük sıcaklıklara oranla daha hızlı bir şekilde meydana gelmesiyle yaklaşık 750°C civarında süblimasyonla yapıdan uzaklaşması gereken, boşluklara doğru büyümüş ancak viskoz akışla oksidasyon tabakasında hapsolmuş iğnemsiz MoO_3 (k) kristallerini göstermektedir. XRD paternlerinde belirlenmiş Molibden pikinin kuvvetli olması, bu sıcaklıkta da kütleli kazanımı öngören (4.3) reaksiyonun geçerli olduğunu ifade etmektedir. XRD paternlerinde SiO_2 ’e ait karakteristik (22.0°) pikinin kuvvetli olması, bu sıcaklıkta da koruyucu tabakanın büyümeye devam ettiğini ortaya koymaktadır.

1400°C’deki oksidasyona ait kararlı-hal kütleli değişim eğrisi belirgin bir kütleli kazanım sergilemiştir; Ancak, XRD paternlerinde kütleli kazanımı öngören (4.3) ve (4.4) reaksiyonların gerektirdiği Mo_3Si veya Mo tabakası oluşumuna ait karakteristik pikler elde edilememiştir. Daha önce yapılan çalışmalarda SiO_2 ’in Mo ve Mo_5Si_3 ile



Şekil 4.61 Oksidasyon sonrası numunelerin yüzeylerinden alınmış XRD paternleri.



Şekil 4.62 Basıncısız sinterlenmiş Mo_5Si_3 , Boron katkılı Mo_5Si_3 'e ait (HIP) ve plasma spray numunelerin oksidasyonlarının sıcaklığa bağımlılığını gösteren karşılaştırmalı Arrhenius eğrileri.

denge halinde bulunabileceği ve termodinamik olarak Mo_3Si teşekkülünün gerekli olmadığı belirtilmiştir [46]. Metalik Molibden'in Mo_3Si 'den önce meydana geldiği, bu nedenle de 10^3 saat seviyesinde (4.3) reaksiyonun geçerli olduğunu ifade edilmiştir. Bu nedenle Molibden ara tabakasını oksidasyondan koruyan tabakanın düşük sıcaklıklardakilere oranla daha da büyümesi neticesi, oksidasyon yüzeyinden alınan XRD paternlerinde Molibden ara tabakasına ait (40.5°) pikinin tamamen kaybolmasına neden olduğuna inanılmaktadır.

Boron katkılı plasma sprey Mo_5Si_3 'in oksidasyonu için hesaplanmış aktivasyon enerjisi, basınçsız sinterlenmiş Mo_5Si_3 ve sıcak izostatik preslenmiş Boron katkılı Mo_5Si_3 'e ait aktivasyon enerjisi değerleriyle karşılaştırmalı olarak Şekil 4.62'de verilmiştir[107]. 1000°C – 1400°C sıcaklık aralığında Boron katkılı plasma sprey Mo_5Si_3 'in oksidasyonu için hesaplanmış aktivasyon enerjisi 95 kJ/mol olarak Oksijen'in hem Silika cam ve hem de Borosilikat cam içersindeki difüzyonu için belirlenmiş değerleri aralığındadır [108,109]. Oksidasyon direncindeki artış, koherent bir tabaka oluşturmak üzere yeterli akışkanlığa sahip düşük viskoziteli Borosilikat bir cam teşekkülüne dayandırılabilir. Bu sonuçlar literatürde, LPPS MoSi_2 ve termodifüzyon Mo-Si-B kaplamalar için belirlenmiş yüksek oksidasyon direncini öngören verilerle uyumludur [110,111]. Mevcut çalışma, Meyer ve arkadaşları [107] tarafından bulunan sonuçları da doğrulamıştır.

5. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1 GENEL SONUÇLAR

Bu çalışmada, açık atmosfer şartlarında ve düşük basınç altında koruyucu inert gaz ortamında plasma sprey kaplama yöntemiyle yüksek yoğunluğa sahip Mo-Si-B esaslı hacimsel kaplamaların elde edilmesi hedeflenmiştir. Elde edilen genel sonuçlar aşağıda verilmiştir:

1. Porozitenin, emprütelerin ve buharlaşma ile kaybolan malzeme bileşenlerinin minimize edilmesi itibarıyla kaplama koşulları optimize edilmiştir. İnert atmosfer koşullarında ve düşük basınç altında elde edilmiş hacimsel kaplamalar üzerinde yapılan çalışmalarda, yapıda yinede Silika oluşturacak düzeyde Oksijen mevcuttur.
2. Kaplama mikroyapısında Silika inklüzyonlarına ilaveten lameller arası sınırlarda Mo, Si ve B içeren fakat Oksijen içermeyen metalik cam oluşumu tesbit edilmiştir.
3. Katılaştıran lamellerin tabanından yukarıya doğru sırasıyla; (i) Lameller arasında ince (~50 nm) amorf bir tabaka şeklindeki sınır, (ii) Birkaç 100 nm'den daha kalın bir nanokristalin-faz bölgesi ve (iii) Tipik olarak MoB ve $\text{Mo}_5\text{Si}_3\text{B}_x$ 'in eşli büyüme yapıları gözlenmiştir. Lamellerin üst kısmına doğru mikroyapının, tipik olarak $\text{Mo}_5\text{Si}_3\text{B}_x$ ve intergranular MoSi_2 'den meydana geldiği gözlenmiştir.
4. Kaplama sonrası 1800°C'de 2 , 6 ve 10 saat basınçsız sinterlenen mikroyapılar yeniden kristalleşme ve lokal sinterleşme göstermiştir. Yapısal homojenizasyon sonucunda faz dağılımının geliştiği, büyük porların tamamen yok olmamasına rağmen kütsel difüzyonun bir sonucu olarak, morfolojileri itibarıyla daha da yuvarlaklaştığı belirlenmiştir. Yoğunluktaki toplam artış yaklaşık %3-5 düzeyindedir.

5. İndentasyon sonuçları başlangıç mikroyapısının yöne bağımlılık gösterdiğini ortaya koymuştur. Basınçsız sinterleme ısı işlemi sonrası indentasyon çatlak paternleri simetrik hale gelmiş ve sertlik, yöne çok az bir bağımlılık göstermiştir. Sertliğin yükselmesinin nedeninin, yeniden kristalleşme ve mikroyapıda amorf fazın bulunması sonucu mikroçatlakların kapanması olduğuna inanılmaktadır.
6. İndentasyon sonuçları başlangıçtaki kaplama anizotropisinin basınçsız sinterleme ile giderilebileceğini ortaya koymaktadır.
7. Isıl işlem görmemiş kaplama numunelerine göre 1000°C’de kısa süreli ısı işlem görmüş numunelerin mekanik test verilerinden direngenlik artışı belirlenmiştir. Bu, densifikasyon ve termal kaplamaların genel bir özelliği olarak hızlı soğuma süreçlerinde lamelar kaplama yapısında oluşan çekme gerilimlerinin toparlanmasının bir sonucudur.
8. Elastik limit değerlerinde sıcaklıktaki artışla birlikte görülen azalma camı fazın etkisini ortaya koymaktadır. 1000°C ile 1200°C arasında mukavemet değerlerinde görülen ani düşüş, amorf fazın viskozitesinin sıcaklıkla azalmasıyla ilişkilendirilmiştir.
9. MoB ve MoSi₂’den oluşan tanelerde deformasyon meydana gelmesine rağmen bunların hacim oranlarının Mo₅Si₃B_x’e nazaran nisbeten düşük olması bu fazların deformasyona katkısını ihmal edilebilir kılmaktadır.
10. Amorf, camı fazın yapıda mevcut olması nedeniyle gerilimin seviyesi Mo₅Si₃B_x’in deformasyonunu sağlayacak kritik değerlere ulaşamamıştır. Mo₅Si₃B_x’in plastisitesinin belirlenmesinde, yapısında camı faz bulundurmayan numunelerin kullanılması gerekmektedir.
11. Lineer elastik şartların geçerli olduğu oda sıcaklığında Chevron-V-çentikli numunelerle gerçekleştirilen testlerle kırılma tokluğu değerleri belirlenmiştir. Ancak, yapıdaki camı faz nedeniyle yüksek sıcaklıklarda chevron-V-çentikli numunelerle gerçekleştirilen testlerde non-lineer deformasyon gözlenmiş ve bu nedenle yüksek sıcaklıklardaki kırılma davranışını karakterize etmek üzere kırılma işi kavramı kullanılmıştır.

12. Oksidasyon numuneleri 1000°C'nin altında kütleli kayıpla lineer oksidasyon kinetiği gösterirken, 1000°C'nin üzerinde kütleli kazanımla parabolik oksidasyon kinetiği sergilemiştir. 1000°C'nin altındaki sıcaklıkta oluşan oksidasyon tabakası çatlak ve gözenekler içermesi nedeniyle pasivasyon sağlayamamıştır. 1000°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda ise koherent bir koruyucu oksidasyon tabakası teşekkül etmiştir.
13. Oksidasyon arayüzeyinin Silisyum'ca fakirleşmesinin bir belirtisi olarak Molibden ara tabakası tespit edilmiştir.
14. Oksidasyon direncindeki artışın, koherent bir koruyucu tabaka oluşturmak üzere akışkan Borosilikat bir cam teşekkülü ile sağlandığına inanılmaktadır.
15. Sonuçlar bir bütün olarak ele alındığında, mevcut çalışmada mikroyapıda camı fazın bulunmasından dolayı, $\text{Mo}_5\text{Si}_3\text{B}_x$ 'in yüksek mukavemet ve sürünme özellikleri yetersiz kalmıştır. Yapılan ölçümlerde malzemenin düşük sıcaklıktaki kırılma tokluğu, literatürde katkısız Mo_5Si_3 ve Karbon katkılı Mo_5Si_3 için verilen değerlerden fazla çıkmıştır. Bu, lamelar plasma sprej kaplama mikroyapısının yanı sıra, Bor'un özellik geliştirici katkısı olarak değerlendirilmektedir. Bu çalışmada elde edilen yüksek oksidasyon direnci değerleri, literatürde verilen katkısız Mo_5Si_3 'e göre yüksek çıkmıştır. Burada $\text{Mo}_5\text{Si}_3\text{B}_x$ 'de yer alan Boron'un olumlu etkisi bir faktör olarak düşünülmektedir.

5.2 ÖNERİLER

1. Bu çalışmada yalnızca plasma sprej kaplama yöntemiyle üretilmiş Mo-Si-B intermetalik malzemelerin mukavemet ve tokluk değerleri elde edilmiştir. Plasma sprej kaplama sürecini takiben farklı sıcaklıklarda basınçsız sinterleme işlemi görmüş numunelerle yapılacak eğme ve kırılma tokluğu deneyleriyle ilgili fazların yüksek sıcaklıklardaki deformasyon karakteristiklerinin belirlenmesi çok önemlidir. Bu çalışmalar ışığında hangi fazın oda sıcaklığındaki kırılma tokluğu üzerine etkin olduğu, hangi fazın yüksek sıcaklıklardaki sürünme davranışını kontrol ettiği tespit edilebilecektir. Bu bilgiler, optimum mekanik özellikler itibarıyla mikroyapının uygun faz bileşenleri, tane boyutu ve hacim oranları açısından modifiye edilmesini sağlayacaktır. Böyle bir çalışmanın yürütülmesi önemli akademik bulguların elde edilmesini sağlayacaktır.
2. Camı fazın mevcut olması nedeniyle gerilim düzeyi, yapıda ağırlıklı faz olarak yer alan $\text{Mo}_5\text{Si}_3\text{B}_x$ 'in deformasyonunu sağlayacak kritik değerlere ulaşamamıştır. Deformasyon öncelikle amorf fazda lokalize olmuş, porlar ve çatlaklar meydana gelmiştir. $\text{Mo}_5\text{Si}_3\text{B}_x$ 'in plastisitesinin belirlenmesinde, yapısında camı faz bulundurmayan numunelerin kullanılması gerekmektedir.
3. Yapıda camı fazın yer almasının kaçınılmaz olması durumunda, non-lineer deformasyon mekanizmalarının etkin olduğu yüksek sıcaklıklarda tokluk değerlerinin tespit edilmesi açısından R-(çatlak ilerleme direnci) eğrisi belirlenebilir.
4. Bu çalışmada Mo-Si-B üçlü faz sisteminde tek bir bölge ele alınmıştır; ancak, geride yedi bölge daha mevcuttur. Bu nedenle tüm sistemin yüksek sıcaklık hasar mekanizmalarını belirlemek üzere farklı çalışmalar yapılabilir.
5. B katkılı Mo-silisit intermetalik malzemenin oksidasyon direncindeki artışa, koherent bir tabaka oluşturmak üzere yeterli akışkanlığa sahip düşük viskoziteli Borosilikat bir cam teşekkülünün neden olduğu ifade edilmiştir. Bu pasivasyon tabakasının sıcaklığa bağımlı bir şekilde gelişen viskoz sinterleşme mekanizmalarının belirlenmesi ayrı bir araştırma konusudur.

KAYNAKLAR

- [1] Petrovic, J.J., 1993. MoSi₂-Based High-Temperature Structural Silicides, *Mat. Res. Soc. Bulletin*, **18**, 35-40.
- [2] Meyer, M.K., Akinc, M., and Kramer, M.J., 1995. Oxidation Resistance and Compressive Creep Behavior of Boron-Doped Mo₅Si₃, in *Advanced Ceramics for Structural and Tribological Applications*, pp. 637-646, Eds. Hawthorne, H.M. and Troczynski, T., Vancouver, Canada.
- [3] Searcy, A.W., 1957. Predicting the Thermodynamic Stabilities and Oxidation Resistances of Silicide Cermets, *J. Am. Ceram. Soc.*, **40**, 431-435.
- [4] Cherniak, G. and Elliot, A.G., 1964. High Temperature Behavior of MoSi₂ and Mo₅Si₃, *J. Am. Ceram. Soc.*, **47**, 136-141.
- [5] Searcy, A.W. and Tharp, A., 1960. Dissociation Pressures and the Heats of Formation of the Molybdenum Silicides, *J. of Physical Chem.*, **64**, 1539-1542.
- [6] Thom, A.J., Meyer, M.K., Kim, Y. and Akinc, M., 1994. Evaluation of A₅Si₃Z_x Intermetallics for Use As High Temperature Structural Materials, in *Processing and Fabrication of Advanced Materials*, pp.413-438, Eds. Ravi, V.A., Srivatsan T.S. and Moore, J.J., TMS, Warrendale, PA.
- [7] Nunes, C.A., Sakidja, R. and Perepezko, J.H., 1997. Phase Stability in High Temperature Mo-Rich Mo-B-Si Alloys, in *Structural Intermetallics 1997*, pp.831-839, Eds. Nathal, M.V., Darolia, R., Liu, C.T., Martin, P.L., Miracle, D.B., Wagner R. and Yamaguchi, M., TMS, Warrendale, PA.
- [8] Mason, D.P. and Van Aken, D.C., 1993. Creep Deformation Studies in Directionally Solidified MoSi₂-Mo₅Si₃ Eutectics, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **288**, 1129-1134.
- [9] Sampath, S. and Herman, H., 1993. Plasma Spray Forming Metals, Intermetallics and Composites, *J. Met.*, **45**, 42-49.
- [10] Matejka, D. and Benko, B., 1989. Plasma Spraying of Metallic and Ceramic Materials, John Willey & Sons, Chichester.
- [11] Joshi, S.V. and Sivakumar, R., 1992. Prediction of In-Flight Particle Parameters During Plasma Spraying of Ceramic Powders, *Mat. Sci. and Tech.*, **8**, 481-488.

- [12] **Jog, M.A. and Huang, L.**, 1996. Transient Heating and Melting of Particles in Plasma Spray Coating Process, *J. Heat Transfer*, **118**, 471-477.
- [13] **Kaddah, N., Mckelliget, J. and Szekely, J.**, 1984. Heat Transfer and Fluid Flow in Plasma Sprayed Coatings, *Met. Trans. B.*, **15B**, 59-70.
- [14] **Apelian, D., Wei, D. and Paliwal, M.**, 1984. Particle-Plasma Interactions During Low Pressure Plasma Deposition, *Thin Solid Films*, **118**, 395-407.
- [15] **Sampath, S. and Herman, H.**, 1988. Microstructure of Vacuum Plasma Sprayed Coatings, in *Proceedings of National Thermal Spray Conference*, pp.1-7, Ed. Houck, D.L., ASM International, Cincinnati, OH.
- [16] **Steffens, H.D., Wielage, B. and Drozak, J.**, 1991. Interface Phenomena and Bonding Mechanism of Thermally Sprayed Metal and Ceramic Composites, *Surf. Coat. Technol.*, **45**, 299-308.
- [17] **Apelian, D., Smith, R.W., Paliwal, M. and Schilling, W.R.**, 1983. Melting and Solidification in Plasma Spray Deposition: Phenomenological Review, *Int. Met. Rev.*, **28**, 271-294.
- [18] **Smith, M.F. and Dykhuizen, R.C.**, 1988. Effect of Chamber Pressure on Particle Velocities in Low Pressure Plasma Spray Deposition, *Surf. Coat. Technol.*, **34**, 25-31.
- [19] **Jones, H. and Rhys, J.**, 1971. Cooling, Freezing and Substrate Impact of Droplets Formed by Rotary Atomization, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **4**, 1657-1660.
- [20] **Madejski, J.**, 1976. Solidification of Droplets on a Cold Surface, *J. Heat and Mass Transfer*, **19**, 1009-1024.
- [21] **Apelian, D., Kear, B.H. and Schadler, H.W.**, 1985. Spray Deposition Processes, in *Rapidly Solidified Crystalline Alloys*, pp.93-109, Ed. Das, S.K., The Metallurgical Society of AIME. Cincinnati, OH.
- [22] **Cheeks, T.L., Glicksman, M.E. and Jackson, M.R.**, 1982. Temperature Effects on Plasma Deposition of Ni-Based Materials, in *Third Conference of Rapid Solidification Processing.*, pp.118-123, Ed. Mehrabian, R., Gaithersburg, MA.
- [23] **Ritter, A.M. and Jackson, M.R.**, 1982. Microstructural Characterization of RSPD Structures, in *Third Conference of Rapid Solidification Processing.*, pp.270-275, Ed. Mehrabian, R., Gaithersburg, MA.
- [24] **Brewer, L.**, 1988. Chemical Bonding Theory Applied to Metals, in *Alloying*, pp.1-28, Eds. Walter, J.L., Jackson, M.R. and Sims, G.T., ASM Metals Park, OH.
- [25] **Hahn, T., and Wilson, A.J.**, 1992. International Tables for Crystallography, Kluwer Academic, Boston.

- [26] **Brewer, L., Searchy, A.W., Templeton, D.H. and Dauben, C.H.**, 1950. High Melting Silicides, *J. Am. Ceram. Soc.*, **33**, 291.
- [27] **Nowotny, H., Parthe, E., Kieffer, R. and Benesovsky, F.**, 1954. Das Driestoffsystem: Molybdan-Silizium-Kohlenstoff, *Monath. Chem.*, **85**, 255-272.
- [28] **Aronsson, B.**, 1955. The Crystal Structure of Mo_5Si_3 and W_5Si_3 , *Acta Chem. Scand.*, **9**, 1107-1110.
- [29] **Christensen, N.**, 1983. Preparation and Characterization of Mo_3Si and Mo_5Si_3 , *Acta Chem. Scand.*, **A37**, 519-522.
- [30] **Parthe, E., Jeitschko, W. and Sadagopan, V.**, 1965. A Neutron Diffraction Study of the Nowotny Phase $\text{Mo}_{<5}\text{Si}_3\text{C}_{<1}$, *Acta Cryst.*, **19**, 1031-1037.
- [31] **Kosolapova, T.Y.**, 1990. Handbook of High Temperature Compounds; Properties, Production, Applications, Hemisphere Publishing, New York.
- [32] **Anton, D.L. and Shah, D.M.**, 1991. High Temperature Properties of Refractory Intermetallics, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **213**, 733-739.
- [33] **Meyer, M., Kramer, M.J. and Akinc, M.**, 1996. Compressive Creep Behavior of Mo_5Si_3 with the Addition of Boron, *Intermetallics*, **4**, 273-281.
- [34] **Schneibel, J.H., Liu, C.T., Heatherly L. and Kramer, M.J.**, 1998. Assessment of Processing Routes and Strength of a 3-Phase Molybdenum Boron Silicide ($\text{Mo}_5\text{Si}_3\text{-Mo}_5\text{SiB}_2\text{-Mo}_3\text{Si}$), *Scr. Mater.*, **38**, 1169-1176.
- [35] **Ross, E.N. and Kaufman, M.J.**, 1998. Processing, Characterization and Mechanical Behaviour of $\text{Mo}_5\text{Si}_3\text{C}$, in *22nd Conference on Composites, Advanced Ceramics and Structures*, pp.421-428, Ed. Bray, D., American Ceramic Society, Westerville, OH.
- [36] **Petrovic, J.J. and Honnell, R.**, 1990. SiC Reinforced- $\text{MoSi}_2/\text{WSi}_2$ Alloy Matrix Composites, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **11**, 734-744.
- [37] **Srinivasan, S.R. and Schwarz, R.B.**, 1992. Elastic Moduli of MoSi_2 -Based Materials, *J. Mater. Res. Soc.*, **7**, 1610-1612.
- [38] **Fitzer, E.**, 1989. Oxidation of Molybdenum Disilicide, in *Corrosive and Erosive Degradation of Ceramics*, pp. 521-528, Eds. Tressler, R.B. and McNallan, M., American Ceramic Society, Westerville, OH.
- [39] **Maloy, S., Heuer, A.H., Lewandowski, J. and Petrovic, J.**, 1991. Carbon Additions to Molybdenum Disilicide: Improved High-Temperature Mechanical Properties, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 2704-2706.
- [40] **Wirkus, C.D. and Wilder, D.R.**, 1966. High-Temperature Oxidation of Molybdenum Disilicide, *J. Am. Ceram. Soc.*, **49**, 173-177.

- [41] **Regan, R.E., Baginski, W.A. and Krier, C.A.**, 1967. Oxidation Studies of Complex Silicides for Protective Coatings, *Cer. Bull.*, **46**, 502-509.
- [42] **Mc Kamey, C.G., Tortorelli, P.F., De Van, J.H. and Carmichael, C.A.**, 1992. A Study of Pest Oxidation in Polycrystalline MoSi₂, *J. Mater. Res. Soc.*, **7**, 2747-2755.
- [43] **Meschter, P.J.**, 1992. Low-Temperature Oxidation of Molybdenum Disilicide, *Met. Trans.* **23A**, 1763-1772.
- [44] **Chou, T.C. and Nieh, T.G.**, 1993. Mechanism of MoSi₂ Pest During Low Temperature Oxidation", *J. Mater. Res. Soc.*, **8**, 214-227.
- [45] **Bartlett, R.W., Mc Camont, J.W. and Gage, P.R.**, 1965. Structure and Chemistry of Oxide Films Thermally Grown on Molybdenum Silicides, *J. Am. Ceram. Soc.*, **48**, 551-558.
- [46] **Beyers, R.**, 1984. Thermodynamic Considerations in Refractory Metal-Silicon-Oxygen Systems, *J. Appl. Phys.*, **56**, 147-152.
- [47] **Berkowitz-Madduck, J.B. and Dils, R.R.**, 1965. High Temperature Oxidation: II-Molybdenum Silicides, *J. of Electrochem. Soc.*, **112**, 583-589.
- [48] **A., Mueller, Wang, G., Rapp, R.A., Courtright, E.L. and Kircher, T.A.**, 1992. Oxidation Behavior of Tungsten and Germanium Alloyed Molybdenum Disilicide Coatings, *Mat. Sci. Eng.*, **A155**, 199-207.
- [49] **Stergiou, A., Tsakiroopoulos, P. and Brown, A.**, 1996. The Intermediate and High-Temperature Oxidation Behaviour of Mo(Si_{1-x}Al_x)₂ Intermetallic Alloys, *Intermetallics*, **5**, 69-81.
- [50] **Stergiou, A. and Tsakiroopoulos, P.**, 1996. The Intermediate and High-Temperature Oxidation Behaviour of (Mo,X)Si₂ (X=W,Ta) Intermetallic Alloys, *Intermetallics*, **5**, 117-126.
- [51] **Thom, A.J., Meyer, M.K., Williams, J.J. and Akinc, M.**, 1996. Improved Oxidation Resistance of A₅Si₃ Silicides by Small Atom Doping, in *Processing and Fabrication of Advanced Materials*, pp.139-149, Eds. Srivatsan T.S., and Moore, J.J., TMS, Warrendale, PA.
- [52] **Kubel, E.**, 1990. Powders Dictate Thermal Spray Coating Properties, *J. Adv. Mater. Process.*, **138**, 24-26.
- [53] **Sordelet, D.J., Kramer, M.J. and Unal, O.**, 1995. Effect of Starting Powders on The Control of Microstructural Development of Al-Cu-Fe Quasi-Crystalline Plasma-Sprayed Coatings, *J. Thermal Spray Technol.*, **4**, 235-244.
- [54] **Costa E Silva, A. and Kaufman, M.J.**, 1997. Synthesis of MoSi₂-Boride Composites Through in situ Displacement Reactions, *Intermetallics*, **5**, 1-15.

- [55] **Kramer , M.J., Okumus, S.C., Unal, O. and Akinc, M.,** 1999. Microstructure of a Plasma-Sprayed Mo-Si-B Alloy, *J. Thermal Spray Technol.*, (kabul edildi).
- [56] **Okumus, S.C., Unal, O., Kramer , M.J. and Akinc, M.,** 1999. Mechanical Properties of Plasma-Sprayed Mo₅Si₃-MoB-MoSi₂ System, in *Innovative Processing and Synthesis of Advanced Ceramics and Composites*, pp.347-360, Eds. Bansal, N.P. and Singh, J.P., American Ceramic Society, Westerville, OH.
- [57] **Sampath, S. and Herman, H.,** 1996. Rapid Solidification and Microstructure Development During Plasma Spray Deposition, *J. Thermal Spray Technol.*, **5**, 445-456.
- [58] **Tiwari, R., Herman, H. and Sampath, S.,** 1992. Vacuum Plasma Spraying of MoSi₂ and Its Composites, *Mat. Sci. Eng.*, **A144**, 95-100.
- [59] **Samsonov, G.V.,** 1964. Properties Index, Plenum Press, New York.
- [60] **Larson, A. C. and Von Dreele, R. B.,** 1994. General Structure Analysis System, Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, CA.
- [61] **Lin, C.K. and Berndt, C.C.,** 1995. Statistical Analysis of Microhardness Variations in Thermal Spray Coatings, *J. of Mater. Sci.*, **30**, 111-117.
- [62] **Valante, T.,** 1997. Statistical Evaluation of Vicker's Indentation Test Results for Thermally Sprayed Materials, *Surf. Coat. Technol.*, **90**, 14-20.
- [63] **Berndt, C.C.,** 1993. Microstructure of Vacuum Plasma Sprayed Coatings, in *Proceedings of National Thermal Spray Conference*, pp.561-568, Ed. Berndt, C.C., ASM International, Cincinnati, OH.
- [64] **ASTM standard C1161-90,** 1991. Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature, ASTM Book of Standards, ASTM International, Cincinnati, OH.
- [65] **ASTM standard C1211-92,** 1993. Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Elevated Temperatures, ASTM Book of Standards, ASTM International, Cincinnati, OH.
- [66] **Wiederhorn, S.M.,** 1993. Creep and Creep Rupture of Ceramic-Matrix Composites, in *Ceramics and Ceramic-Matrix Composites*, pp.239-263, Eds. Levine, S.R., Noor, A.K. and Venneri, S.L., American Society of Mechanical Engineering, New York, NY.
- [67] **Talty, K.P. and Dirks, J.E.,** 1978. Determination of Tensile and Compressive Creep Behaviour of Ceramic Materials, *J. of Mater. Sci.*, **13**, 580-586.
- [68] **Chuang, T.J.,** 1986. Estimation of Power-Law Creep Parameters from Bend Test Data, *J. of Mater. Sci.*, **21**, 165-175.

- [69] Hasselman, D.H., Donaldson, K.Y. and Venkateswaran, C.E., 1992. Observation on the Role of Cracks in the Non-linear Deformation and Fracture Behavior of Polycrystalline Ceramics, *Fract.Mech.of Ceram.*, **10**, 454-468.
- [70] Berkowitz-Madduck, J.B., Rossetti, M. and Lee, D.W., 1970. Enhanced Oxidation of Molybdenum Disilicide Under Tensile Stress: Relation to Pest Mechanisms, *Met. Trans.* **1**, 479-483.
- [71] Jeng, Y.L. and Lavernia, E.J., 1994. Review; Processing of Molybdenum Disilicide, *J. Mater. Sci.*, **29**, 2557-2571.
- [72] ASTM Provisional Standart PS070-97, 1997. Standart Test Methods for the Determination of Fracture Toughness of Advanced Ceramics, ASTM Committee C-28, Advanced Ceramics, ASTM International, Cincinnati, OH.
- [73] Mc Colm, I.J., 1990. Ceramic Hardness, Plenum Press, New York.
- [74] Shih, T.T., 1981. An Evolution of the Chevron V-Notched Bend Bar Fracture Toughness Specimen, *Eng.Fract. Mech.*, **14**, 821-832.
- [75] Shih, T.T., 1981. Chevron V-Notched Bend Specimen for K_{IC} Measurement of Brittle Materials, *JETVA.*, **9**, 50-55.
- [76] Munz, D.G., Bubsey, R.T. and Shannon, J.L., 1980. Fracture Toughness Determination of Al_2O_3 Using Four-Point Bend Specimens with Straight-Through and Chevron Notches, *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**, 300-305.
- [77] Munz, D.G., Bubsey, R.T. and Swarley, J.E., 1980. Compliance and Stress Intensity Coefficients for Short Bar Specimens with Chevron Notches, *Int. J. Fract.*, **16**, 359-374.
- [78] Munz, D.G., Shannon, J.L. and Bubsey, R.T., 1980. Fracture Toughness Calculation from Maximum Load in Four-Point-Bend Test of Chevron-Notched Specimens, *Int. J. Fract.*, **16**, 137-141.
- [79] Birks, N., 1983. Introduction to High Temperature Oxidation of Metals, Edward Arnold, London.
- [80] Alman, D.E., Shaw, K.G., Stoloff, N.S. and Rajan, K., 1992. Fabrication, Structure and Properties of $MoSi_2$ -base Composites, *Mat. Sci. Eng.*, **A155**, 85-93.
- [81] Herman, H., 1988. Plasma-Sprayed Coatings, Scientific American, 112-117.
- [82] Schulson, E.M., 1981. Comments on The Brittle to Ductile Transition of Long-Range Ordered Alloys, *Res. Mech. Letters*, **1**, 111.
- [83] Kisly, P.S. and Kodash, V.Y., 1989. Si Evaporation During Thermal Spraying of $MoSi_2$, *Ceramics International*, **15**, 189-191.

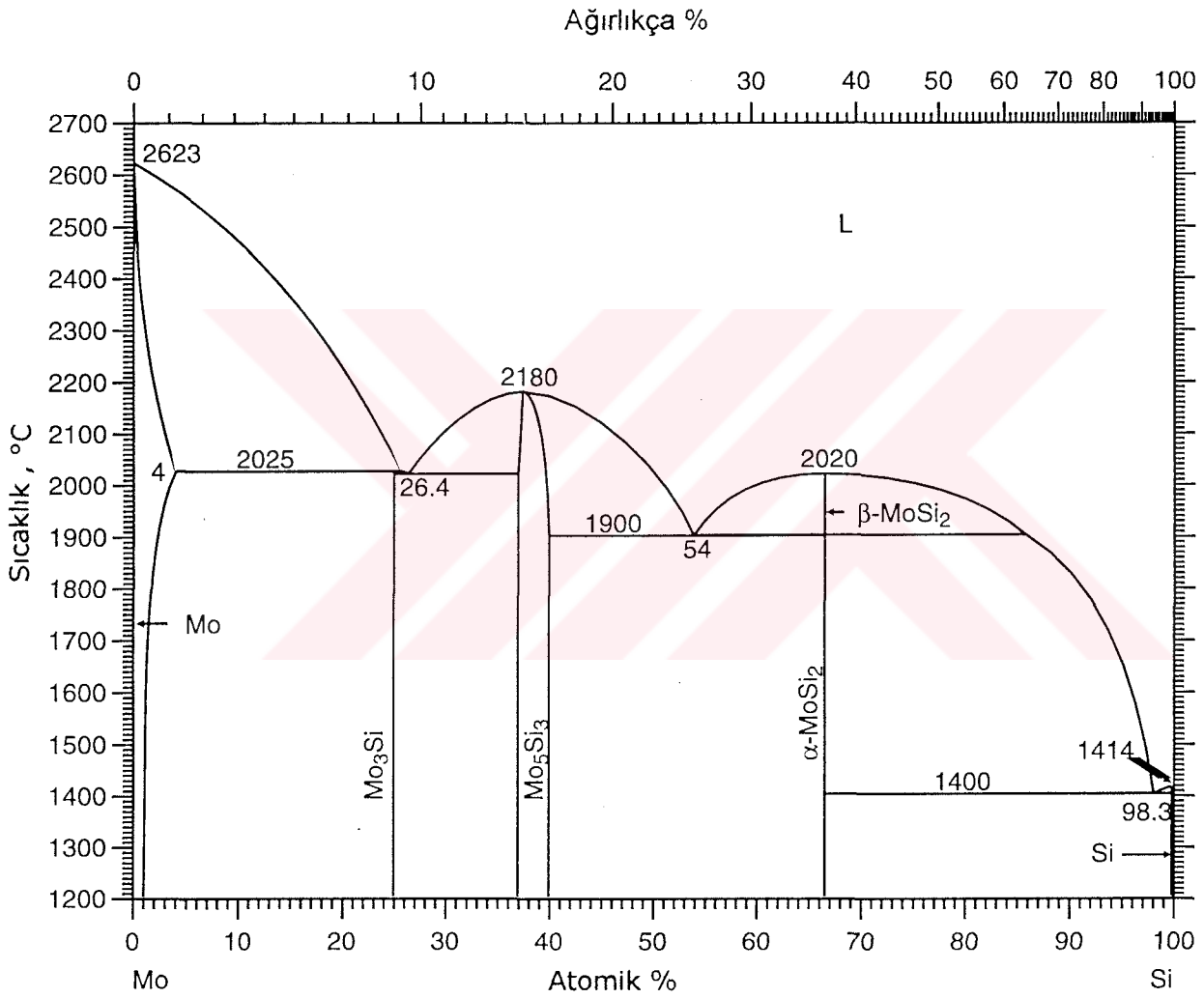
- [84] Cullity, B.D., 1978. Elements of X-Ray Diffraction, Addison-Wesley, New York.
- [85] Cotton, J., Kim, Y. and Kaufman, M., 1991. Intrinsic Second-Phase Particles in Powder Processed MoSi₂, *Mater. Sci. and Eng.* **A144**, 287-291.
- [86] Mitchell, T., Castro, R., Petrovic, J., Maloy, S., Unal, O. and Chadwick, M., 1992. Dislocations, Twins, Grain Boundaries and Precipitates in MoSi₂, *Mater. Sci. and Eng.* **A155**, 241-249.
- [87] Thoma, J.D., 1998. Processing and Properties of Mo₅Si₃ Single Crystal, in *22nd Conference on Composites, Advanced Ceramics and Structures*, pp.413-420, Ed. Bray, D., American Ceramic Society, Westerville, OH.
- [88] Boldt, P.H., Embury, J.D. and Weatherly, G.C, 1992. Room Temperature Microindentation of Single-Crystal MoSi₂ , *Mater. Sci. and Eng.* **A155**, 251-257.
- [89] Ostojic, P. and Mc Pherson, R., 1987. Indentation Toughness Testing of Plasma Sprayed Coatings, *Materials Forum*, **10**, 247-255.
- [90] Hollenberg, G.W., Terwilliger, G.R. and Gordon, R.S., 1971. Calculation of Stresses and Strains in Four-Point Bending Creep Tests, *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**, 196-199.
- [91] Zhang, B.R., Marino, F. and Sglavo, V.M., 1998. Post-Hot-Pressing and High-Temperature Bending Strength of Reaction Bonded Silicon Nitride-Molybdenum Disilicide and Silicon Nitride-Tungsten Silicide Composites, *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, 1344-1348.
- [92] Petrovic, J.J., Pena, M.I., Reimanis, I.E., Sandlin, M.S., Conzone, D.S., Kung, H.H. and Butt, D.P., 1997. Mechanical Behavior of MoSi₂ Reinforced- Si₃N₄ Matrix Composites, *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**, 3070-3076.
- [93] Suzuki, M., Nutt, S.R. and Aikin, Jr., R.M., 1992. Creep Behavior of SiC-Reinforced XDTM MoSi₂ Composite, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **273**, 267-274.
- [94] Ramamurty, U., Suresh, S. and Petrovic, J., 1994. Effect of C Addition on Elevated Temperature Crack Growth Resistance in (Mo,W) Si₂ - SiC_p Composite, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 2681-2688.
- [95] Ramamurty, U., Kim, S. and Petrovic, J., 1993. Micromechanism of Creep-Fatigue Crack Growth in a Silicide Matrix Composite with SiC Particles, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 1953-1964.
- [96] Hardwick, D.A., Martin, P.L., Patankar, R.A. and Lewandowski, J.J., 1993. Processing-Microstructure-Property Relationships in Polycrystalline MoSi₂, in *Structural Intermetallics* , pp.665-674, Eds. Darolia, R., and Nathal, M.V., TMS, Warrendale, PA.

- [97] **Jeng, Y.L., Lavernia, E.J. and Wolfenstine, J.,** 1994. Processing and Mechanical Behavior of Plasma Sprayed SiC Reinforced MoSi₂, in *Processing and Fabrication of Advanced Materials*, pp.863-873, Eds. Ravi, V.A., Srivatsan T.S. and Moore, J.J., TMS, Warrendale, PA.
- [98] **Shi, K.S., Qlan, Z.Y. and Zhuang, M.S.,** 1988. Microstructure and Properties of Sprayed Ceramic Coatings, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, 924-929.
- [99] **Barinov, S.M. and Shevchenko, V.Y.,** 1996. Non-linear Behaviour and Fracture Energy of Ceramics”, *Fract.Mech.of Ceram.*, **11**, 261-271.
- [100] **Shobu, K., Tsuji, K. and Watanabe, T.,** 1988. Mechanical Properties and Oxidation of MoSi₂-Mo₂B₅ Composites, in *Ceramic Developments*, pp.675-679, Eds. Sorrel, C.C. and Ben-Nissan, B., Trans. Tech. Pub., Switzerland.
- [101] **Ghosh, A., Jenkins, M.G., Ferber, M.K., Peussa, J. and Salem, J.A.,** 1992. Elevated-Temperature Fracture Resistances of Monolithic and Composite Ceramics Using Chevron-Notched Bend Tests, *Fract.Mech.of Ceram.*, **10**, 89-107.
- [102] **Akatsu, T., Yasuda, E. and Sakai, M.,** 1996. Fracture Toughness and Work-of-Fracture of Toughened Brittle Materials in Chevron Notch Geometry, *Fract.Mech.of Ceram.*, **11**, 245-265.
- [103] **Jenkins, M.G., Salem, J.A. and Seshadri, S.G.,** 1989. Fracture Resistance of a TiB₂ Particle/SiC Matrix Composite at Elevated Temperature, *J. Comp. Mat.*, **23**, 77-91.
- [104] **Simnad, M. and Spilners, A.,** 1955. Kinetics and Mechanism of The Oxidation of Molybdenum, *J. of Met.*, **2**, 1011-1016.
- [105] **Huebsch, J.J. and Akinc, M.,** 1998. Oxidation And Room Temperature Mechanical Properties Of Mo_{5+Y}Si_{3-Y}B_x, *Intermetallics*, **8**, 236-244.
- [106] **Maex, K. and Rossum, M.V.,** 1995. Properties of Metal Silicides, INSPEC, London.
- [107] **Meyer, M.K. and Akinc, M.,** 1996. Oxidation Behavior of Boron-Modified Mo₅Si₃ at 800°C-1300°C, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, 938-944.
- [108] **Kalen, J.D., Boyce, R.S. and Cawley, J.D.,** 1991. Oxygen Trace Diffusion in Vitreous Silica, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 203-209.
- [109] **Yan, F., Machesney, J.B., Nagel, S.R. and Rhodes, R.R.,** 1980. Sintering of Optical Wave-Guide Glasses, *J. Mater. Sci.*, **15**, 1371-1378.
- [110] **Taketa, K., Ito, M., Takeuchi, S. and Zacchetti, N.,** 1992. High-Temperature Oxidation-Resistant Properties of Low Pressure Plasma Sprayed MoSi₂ Coating on Niobium Alloys, in *Proceedings of National Thermal Spray Conference*, pp.865-870, Ed. Bernecki, T.F., ASM International, Cincinnati, OH.

- [111] **Kozlov. A.T., Lazarev, E.M., Monakhova, L.A., Shestova, V.F: and Romanovich, I.V.;** 1985. Thermodiffusion Mo-B-Si Coating Based on Niobium Alloy VN-3, *Izv. AN SSSR. Metally*, **3**, 182-186.

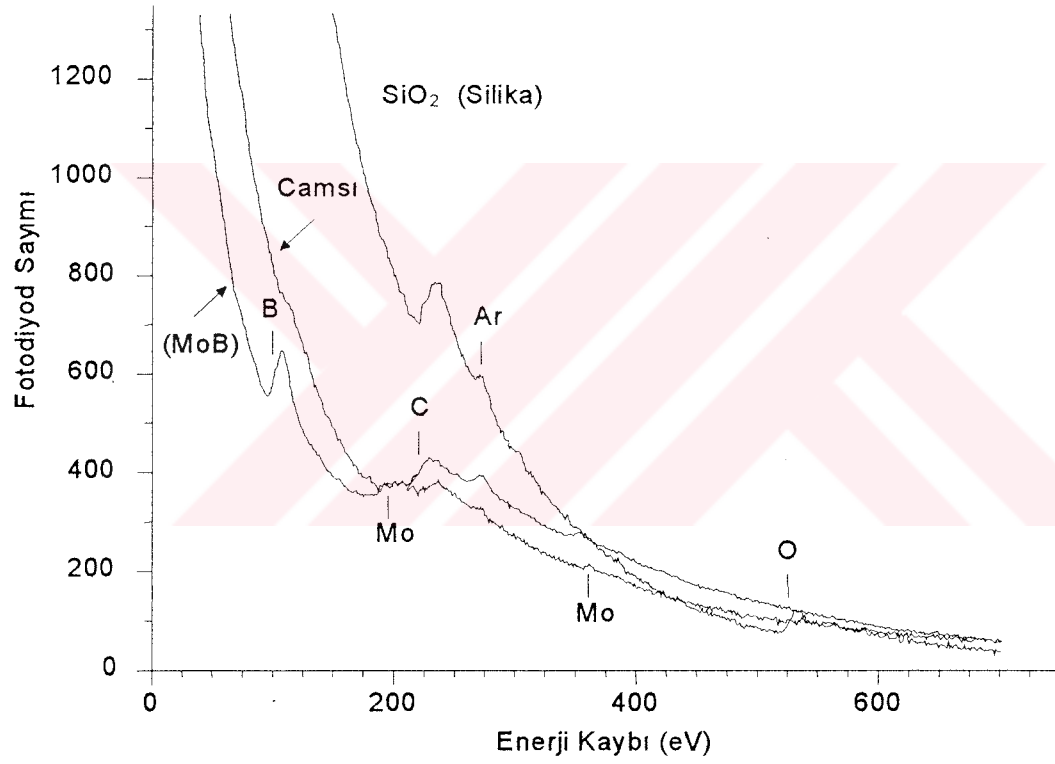


EK A



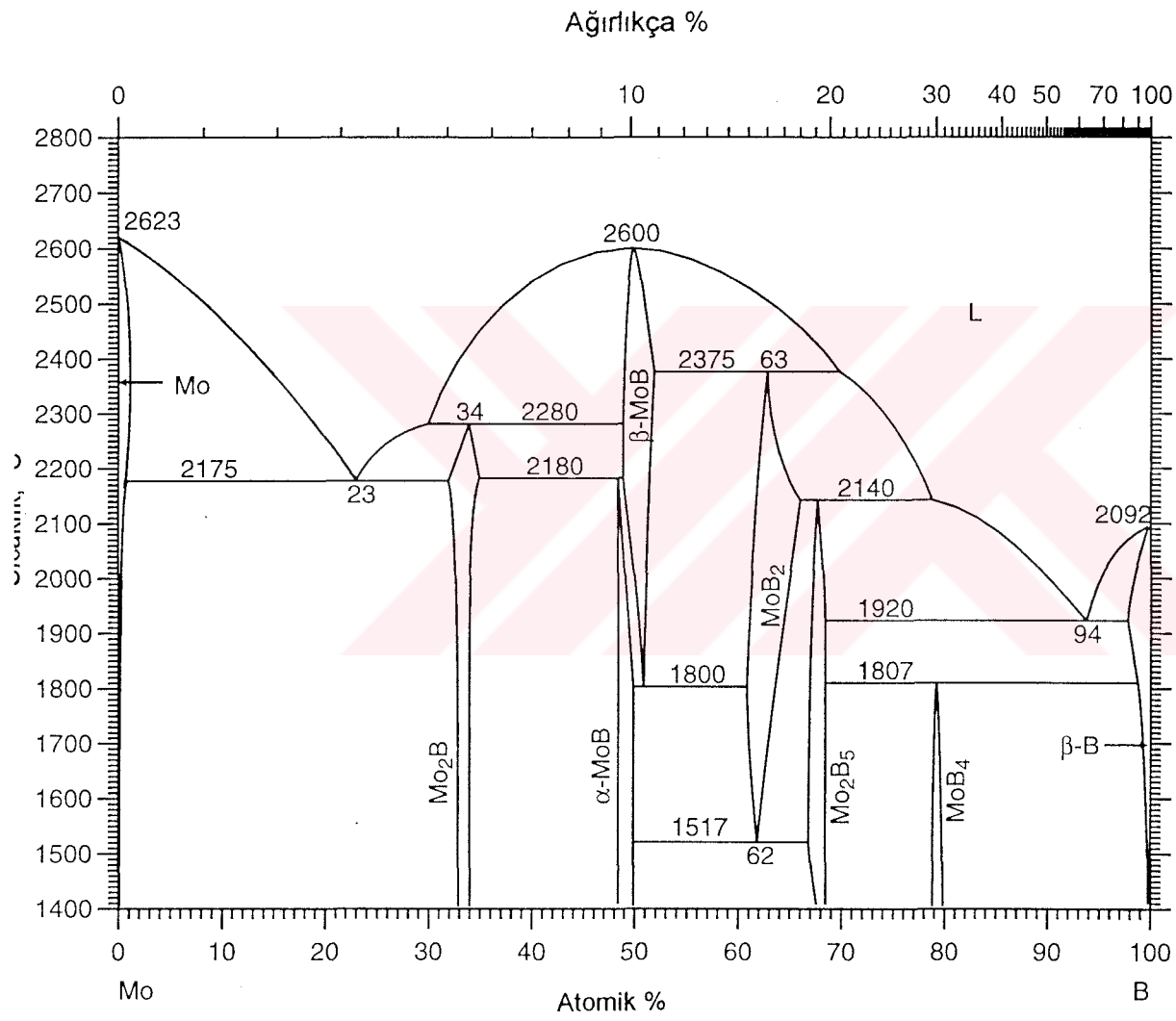
Şekil A.1 Mo-Si İkili Denge Diyagramı.

EK B



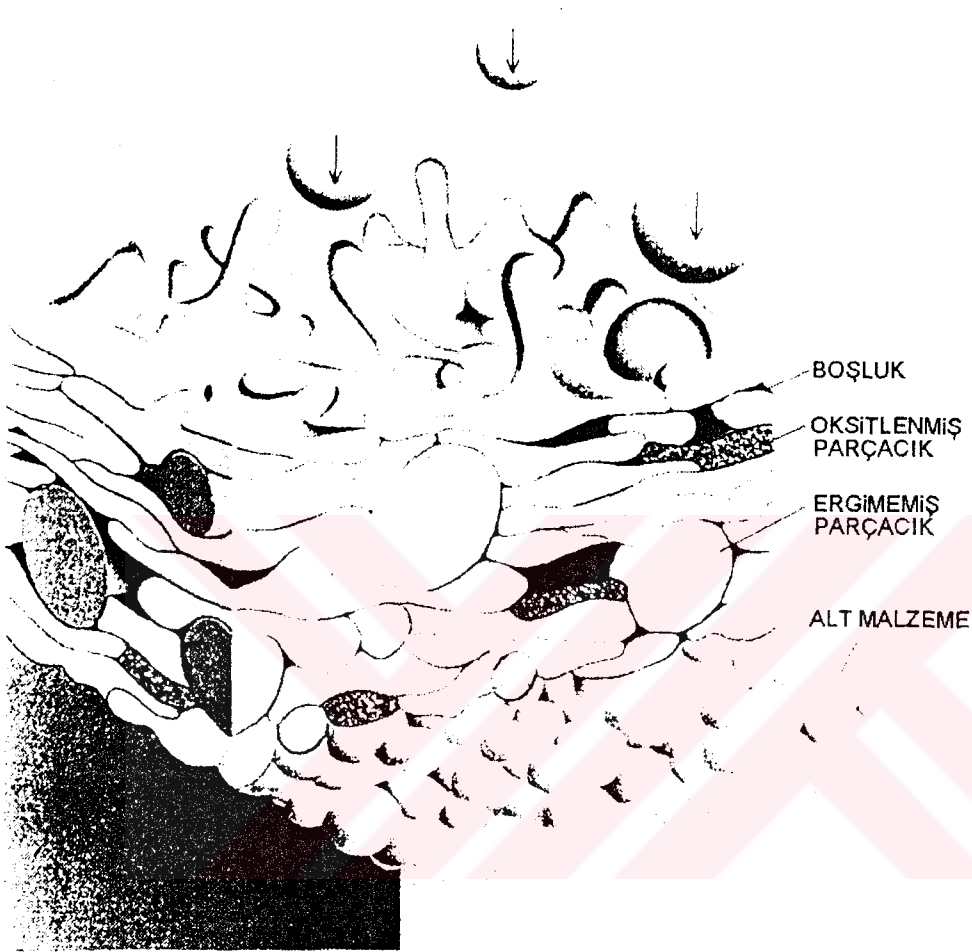
Şekil B.1 Lameller Arası Sınırlarda Oluşmuş Amorf Yapılanmanın EELS Analizi.

Lameller arası sınırların EELS tekniği ile analizi öncelikle, Mo, Si ve B içeren fakat Oksijen içermeyen metalik, camsı amorf bir yapılanmadan meydana geldiğini ifade etmektedir.

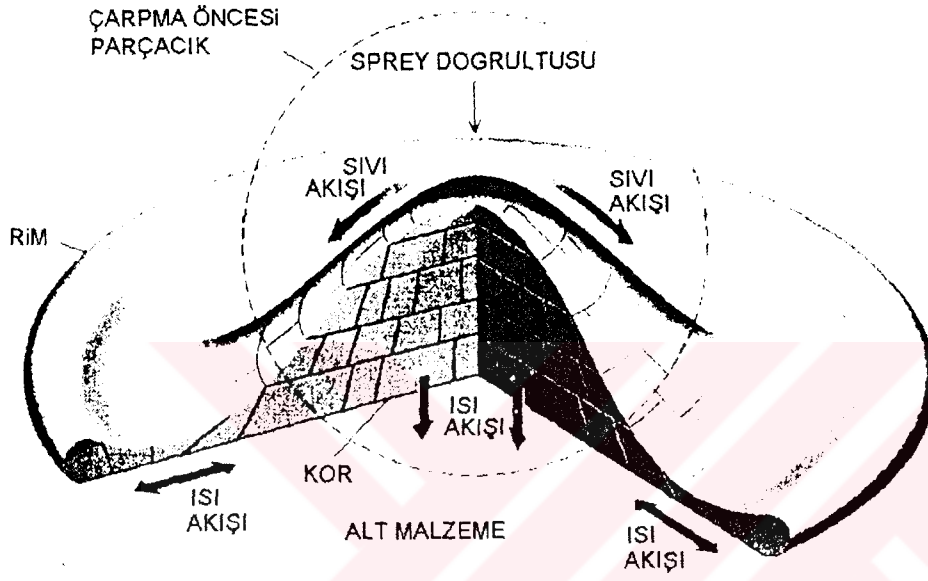


Şekil C.1 Mo-B İkili Denge Diyagramı.

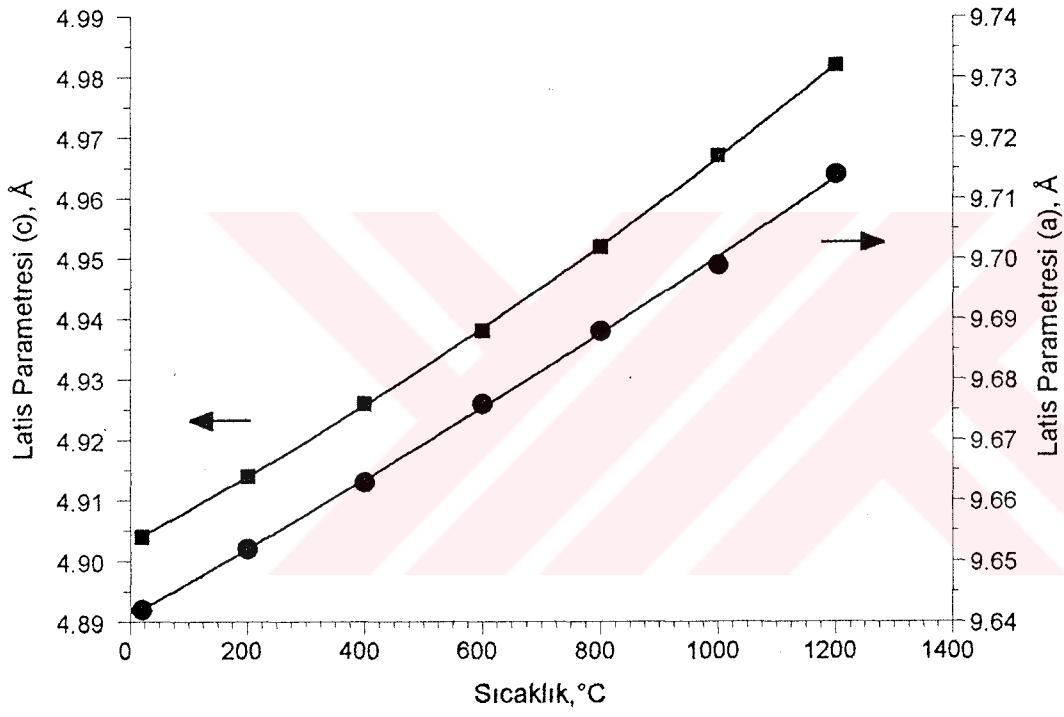
EK D



Şekil D.1 Yüksek Hızlı Ergimiş Parçacıkların Yassılaştırılmasıyla Oluşan
Üç-Boyutlu Tabakalı Yapılanma [81].



Şekil E.1 Yüksek Hızlı Ergimiş Bir Parçacığın Yassılaşılarak Katılaşması Esnasında Kristalin İyapının Oluşumu [81].



Şekil F.1 Termal Genleşmeye Bağlı Olarak Tl'in Latis Parametrelerindeki Değişim [87].

ÖZGEÇMİŞ

1966 Sakarya doğumludur. 1983 yılında Adapazarı Atatürk Lisesi'ni bitirmiştir. Aynı yıl girdiği İ.T.Ü. Sakarya Mühendislik Fakültesi Metalurji Mühendisliği Bölümü'nden 1987 yılında bölüm ikincisi olarak mezun olmuştur. İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji Mühendisliği Anabilimdalı Malzeme Programı'nda yüksek lisans eğitimine 1989 yılında başlamıştır. 1990-1991 yıllarında yabancı dilini geliştirmek için A.B.D.'de bulunmuştur. Şubat 1993 döneminde Metalurji Yüksek Mühendisi ünvanını almış ve yine aynı dönemde İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji Mühendisliği Anabilimdalı Malzeme Programı'nda Doktora öğrenimine başlamıştır. TÜBİTAK/NATO (A2) Bursu ile 1996-1998 yıllarında Iowa State University/Ames National Laboratory (A.B.D.)'de doktora çalışması çerçevesinde deneysel çalışmalar yapmıştır.

1988 yılında Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji Mühendisliği Bölümü'ne Araştırma Görevlisi olarak atanan Sefer Cem OKUMUŞ, halen bu görevini sürdürmektedir. Evli ve bir çocuk babasıdır.